SAMUEL JUDD LEWIS

STUDIEN ÜBER DAS ELEMENTARE ZIRKONIUM ::

STUDIEN

ÜBER DAS

ELEMENTARE ZIRKONIUM

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG
DER DOKTORWÜRDE

EINER HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN

VORGELEGT VON

SAMUEL JUDD LEWIS
AUS LONDON

ACAD. LOND. BIBL.

MIT 6 FIGUREN UND 4 TAFELN

STUTTGART
DRUCK DER UNION DEUTSCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
1910

Von der Fakultät angenommen am 3. August 1909.

Herrn Prof. Dr. E. Wedekind, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, danke ich auch hier noch einmal herzlichst dafür, daß er mit Rat und Tat meine Arbeit förderte.

Auch danke ich Herrn Prof. Dr. W. Wislicenus für das mir während meiner Tübinger Studienzeit entgegengebrachte Wohlwollen.

MEINEN LIEBEN ELTERN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547023_0110

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Einleitung 7
II. Analytische Untersuchung des metallischen Zirkoniums 10
Trocknen des amorphen Zirkoniums 10
Bestimmung des Sauerstoffes bzw. des ungebundenen Zirkoniums . . 11
Bestimmung des Stickstoffes 15
Bestimmung des Kohlenstoffes 16
Bestimmung des Wasserstoffes 18
Anhang. Die Reinheit des aus Kaliumpermanganat und Salzsäure dargestellten Chlors 19
III. Die Darstellung und Eigenschaften des Zirkoniums 23
Amorphes Zirkonium 24
Kolloidales Zirkonium 31
Eigenschaften und Analyse des Zirkoniumgels 36
Die chemische Natur des amorphen Zirkoniums 37
Metallisches Zirkonium (körniges und geschmolzenes Metall) 39
Physikalische Eigenschaften des metallischen Zirkoniums 48
1. Dichte 48
2. Spezifische Wärme des kompakten Zirkoniums 48
3. Leitfähigkeit 54
4. Stellung des Zirkoniums in der Spannungsreihe 55
5. Härte 56
IV. Die Dichte bzw. das Atomvolumen des Zirkoniums im Lichte des periodischen Systems 57
A. Die Elemente-Dichtekurve 67
B. Atomvolumenkurve 68
C. Die Oxyd-Dichtekurve 68
D. Die Verhältniskurve 68

I. Einleitung.

Das elementare Zirkonium gehört zu denjenigen Elementen, die bisher noch nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnten. Berzelius[1]) war der erste, welcher das Zirkonium in freiem Zustande darstellte und zwar durch Einwirkung von Kalium auf Zirkonkaliumfluorid, K_2ZrF_6, in einem eisernen an einem Ende verschlossenen Rohr, welches mit einem Deckel verschlossen werden konnte. Die Reduktion erfolgte bei beginnendem Glühen ohne Feuerentwicklung und Geräusch. Das erhaltene schwärzliche Reduktionsprodukt wusch Berzelius mit Wasser, digerierte bei 40—50° mit verdünnter Salzsäure und erhielt nach abermaligem Waschen mit salmiakhaltigem Wasser und Weingeist ein schwarzes zusammengebackenes Pulver von kohleartigem Aussehen, welches sich mit dem Polierstahl zu dünnen, glänzenden graphitähnlichen Schuppen von grauer Farbe und schwachem Metallglanz zusammendrücken ließ, welche den elektrischen Strom nicht leiten. Berzelius hat keine analytischen Angaben über den Reinheitsgrad seines Zirkoniums gemacht; auch später hat sich anscheinend kein Chemiker mit der Analyse des sog. amorphen Zirkoniums befaßt. Später haben L. Troost, Clemens Winckler und Dennis und Spencer versucht, das Zirkonium durch Reduktion des Oxyds mit Magnesium darzustellen. Phipson[2]) fand, daß Zirkonoxyd ebenso leicht durch Magnesium reduziert wird, wie Kieselsäure und Borsäure; das Produkt war ein schwarzes Pulver von samtartigem Aussehen, das mittels Salzsäure von der Magnesia befreit wurde. Da Phipson weder Angaben über seine Versuchsanordnung noch über etwaige Analysen gemacht hat, so lassen sich seine Versuche nicht verwerten. Winkler[3]) hat dann die Einwirkung von Magnesium auf Zirkondioxyd eingehend studiert im Verlauf seiner systematischen Unter-

---

[1]) Pogg. Ann. **4** [1825], S. 121.

[2]) Compt. rend. d. Acad. d. sciences **61** [1865], 745; Bailey (Chemical News **60**, 6 [1889]) hat diese Versuche später ergänzt; er erhielt ein Gemenge von 84,57 % Zr, 6,68 % Oxyd und 8,75 % Wasser; auf Stickstoff wurde nicht geprüft.

[3]) Ber. **23** [1890], 2664.

suchungen „Ueber die Reduktion von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium". Das Wincklersche Produkt war ebenfalls schwarz, amorph und leicht entzündlich (die Reaktion fand in einem Wasserstoffstrom statt); es enthielt etwas Magnesium, welches bei der Berechnung der Analysenresultate als zirkonsaures Magnesium in Rechnung gesetzt wurde; nach Abzug desselben entsprach das Produkt der Zusammensetzung $Zr_3H_3O_4$. Später fand Winkler[1]), daß die Redukton niemals eine vollkommene ist (1/3 des Oxyds entzieht sich der Reaktion); das Produkt, welches ca. 80,7 % Zr enthielt, wurde als ein Gemenge von Zirkoniumwasserstoff, ZrH_2, mit unverändert gebliebenem Oxyd, vielleicht auch Zirkonmonoxyd angesprochen.

Dennis und Spencer[2]) fanden endlich, daß das Reduktionsprodukt mit Magnesium nur wenig Zirkonmetall liefert und daß das Reaktionsprodukt im wesentlichen aus Zirkonmonoxyd besteht. Dieselben Autoren wiederholten auch den Berzeliusprozeß, wobei das Kalium durch Natrium ersetzt wurde; nach Dennis und Spencer ist das so gewonnene Produkt ein Gemisch aus Zr und ZrO, aus welchem das Zr durch Abschlämmen und durch Lösen des ZrO (?) in verdünnter Salzsäure isoliert wurde. Diese Angaben sind insofern unsicher, als für die Existenz des Monoxydes, „ZrO", kein exakter Beweis geliefert wurde; daher fehlt auch der Behauptung, daß das bisher unbekannte Monoxyd in Salzsäure gelöst wurde, jede Grundlage. Außerdem hatten sich Troost[3]), Franz[4]) und Moissan mit der Darstellung des kompakten bzw. kristallisierten Zirkoniums beschäftigt; Troost reduzierte Zirkonkaliumfluorid, K_2ZrF_6, (1 Teil) mit Aluminium, (1,5 Teile) bei Eisenschmelzhitze und will dabei ein 98,5 %iges Metall erhalten haben, welches nur durch 1,3 % Aluminium und 0,5 % Silicium verunreinigt war. Die Dichte dieses kristallisierten Zirkoniums fand Troost zu 4,15. Ein ähnliches Zirkonmetall bereitete Franz aus dem Salz K_3ZrF_7 mittels Aluminium durch Erhitzen in einem Gasretortentiegel bei Kupferschmelzhitze; aus dem Regulus wurde das überschüssige Aluminium mit verdünnter Salzsäure entfernt; dieses Zirkonium soll 98,34 % Zr, 1,03 % Al und 0,17 % Si enthalten haben. Nach Franz ist das Salz K_2ZrF_6 für diesen Reduktionsprozeß nicht geeignet. Später führte Wedekind[5]) die Einwirkung von Aluminium

[1]) Ber. **24** [1891], 888.
[2]) Journ. Am. chem. Soc. **18** [1896], 651.
[3]) Compt. rend. d. Acad. d. sciences **61** [1865], 109.
[4]) Ber. **3** [1870], 58.
[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **10** [1904], 331.

auf Zirkonkaliumfluorid bei den Temperaturen des elektrischen Ofens aus; das Aussehen des Produktes erinnerte durchaus an die Beschreibung der Präparate von Troost und Franz. Die Analyse ergab aber die Anwesenheit von 34—37 % Al im Gegensatz zu den Angaben von Troost und Franz, welche nur 1 % fanden. In einem Fall wurde ein Präparat gewonnen, dessen Zusammensetzung der Formel $ZrAl_2$ entsprach. Auch das käufliche sog. kristallisierte Zirkonium (Merck-Darmstadt) ist ein Zirkonaluminium von obiger Zusammensetzung. Versuche, das Aluminium aus diesen Präparaten durch Erhitzen auf sehr hohe Temperaturen herauszudestillieren, waren der Hauptsache nach negativ: Erhitzen beim Stromdurchgang durch den eigenen Widerstand führte nur zu einem schwärzlichen Produkt, das annähernd die Zusammensetzung Zr_3Al_4 hatte. Offenbar bilden Zirkonium und Aluminium sehr beständige Verbindungen (Zirkonide); hierüber liegen auch Beobachtungen von O. Hönigschmidt[1]) vor, dessen Zirkonid mehr der Zusammensetzung $ZrAl_3$ entspricht. Die gegenteiligen Angaben von Troost und Franz sind schwer zu erklären; jedenfalls kann man nach ihrer Vorschrift kein aluminiumfreies Metall erhalten[2]).

Troost[3]) und Moissan[4]) versuchten Zirkonium durch Reduktion des Oxydes mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen zu gewinnen; ersterer erhielt dabei ein Karbid, ZrC_2, während Moissan ein karbidhaltiges Metall darstellen konnte, welches 4,22—5,1 % C enthielt. Moissan gibt an, daß es genügt, dieses Karbid von neuem mit überschüssigem Zirkondioxyd zu schmelzen, um das Produkt zu reinigen und metallisches Zirkonium zu gewinnen; es werden aber keine Analysen mitgeteilt, welche den Beweis für die Reinheit des so gewonnenen Metalles liefern könnten.

Die weiter unten mitgeteilten eigenen Untersuchungen können keinen Zweifel darüber lassen, daß Moissans Zirkonium Karbid und Oxyd enthielt, denn die von ihm angegebene Dichte (4,25) ist um mehr als zwei Einheiten niedriger, als diejenige eines Metalles, welches weder Aluminium noch Kohlenstoff enthält.

Dieses war ungefähr der Stand unserer Kenntnisse über das elementare Zirkonium, als ich auf Veranlassung von Professor Wede-

---

[1]) Monatshefte f. Chem. **27** [1906], 1069.

[2]) Das käufliche aluminiumhaltige Zirkonium hat das spez. Gew. 4,1, entspricht also dem Troostschen Präparat mit der Dichte 4,15.

[3]) Compt. rend. d. Acad. d. sciences **116** [1893], 1227.

[4]) Compt. rend. d. Acad. d. sciences **116** [1893], 1222.

kind mich einer erneuten Untersuchung über die Darstellung und Eigenschaften des Zirkoniums zuwandte.

Die widersprechenden Angaben, welche sich in der Literatur über die Zusammensetzung der verschiedenen Zirkoniumpräparate finden, sowie die dürftigen Notizen über die analytische Untersuchung derselben, machen es wünschenswert, zunächst geeignete analytische Methoden zur genaueren quantitativen Bestimmung der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Reduktionsprodukte auszuarbeiten. Vor allen Dingen war es notwendig, die Menge des freien Elementes und des an Sauerstoff gebundenen Zirkoniums besonders zu bestimmen.

Bei Kenntnis aller störenden Verunreinigungen dürfte man dann hoffen, dieselben bei neuen Darstellungsversuchen mehr oder weniger ausschließen zu können.

II. Analytische Untersuchung des metallischen Zirkoniums.

Ich habe Methoden zur Bestimmung des gebundenen Sauerstoffs bzw. des freien und gebundenen Zirkoniums, des Stickstoffs, des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs ausgearbeitet, welche im folgenden einzeln geschildert werden sollen. Das Trocknen des sog. amorphen Zirkoniums (nach Berzelius aus K_2ZrF_6 und K bzw. Na), welches infolge seiner großen Oberflächenentwicklung die Feuchtigkeit sehr hartnäckig zurückhält, für die analytische Untersuchung erfordert besondere Vorsichtsmaßregeln; meine Erfahrungen hierüber seien der Beschreibung der einzelnen Methoden vorausgeschickt.

Trocknen des amorphen Zirkoniums.

Das Trocknen des amorphen Elementes kann zwar mit Hilfe der beschriebenen Anordnung im Wasserstoffstrome erfolgen; wenn es sich aber darum handelt, auch eine eventuelle Absorption von Wasserstoff zu verhindern, was bei dem sehr fein verteilten Material aus kolloidalen Lösungen nicht ausgeschlossen sein dürfte, so empfiehlt es sich, das Trocknen im Vakuum vorzunehmen. Zu dem Zweck wird ein Schiffchen mit der abgewogenen Menge Substanz in ein einseitig zugeschmolzenes Rohr aus Jenaer Glas gebracht, welches mit einem Glashahn versehen ist. Dieses Rohr wird mit einem Thermometer in ein weiteres ähnliches Rohr mittels Asbestpapier eingepaßt und horizontal auf die Kacheln eines Verbrennungsofens gelegt. Der Glashahn steht mit einer gut wirkenden Wasserstrahlluftpumpe in

Verbindung; die Temperatur läßt man sehr langsam steigen, um eine Zersetzung des Wassers durch das fein verteilte Metall zu verhindern; da die letzten Spuren von Feuchtigkeit aus dem Zirkoniumgel erst gegen 200° entweichen, so muß schließlich eine Zeitlang eine Temperatur von 200—220° innegehalten werden. Es sei hier bemerkt, daß der Wassergehalt von derartigen Gelen bis zu 4,6 % betragen kann. Da die Empfindlichkeit des feingepulverten Zirkoniums gegen die Bestandteile der Luft schon bei relativ niedrigen Temperaturen recht erheblich ist, so geht man eigentlich nur ganz sicher, wenn man die Substanz im Hochvakuum erhitzt; derartige Versuche wurden mit Erfolg unter Verwendung der Gaedeschen Kapselpumpe und der v. Redenschen schwingenden Quecksilberluftpumpe ausgeführt. Bei Anwendung der Gaedeschen Pumpe kann man sogar mit Gummistopfen arbeiten, wobei es aber ratsam ist, zur Schonung der Pumpe ein U-Rohr oder eine „Ente" einzuschalten, welche mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Azeton oder mit flüssiger Luft gekühlt wird. Verwendet man als Gefäßmaterial Röhren aus Porzellan oder Quarz, so kann man auf höhere Temperaturen erhitzen — zweckmäßig im Kryptolofen unter Benutzung eines Thermoelementes zur Temperaturmessung — so nicht nur die letzten Spuren von Feuchtigkeit, sondern auch die okkludierten Gase austreiben. Es ist wünschenswert, nur den Teil des Rohrs, wo das Schiffchen ist, zu erhitzen und den anderen Teil kühl zu halten. Zu diesem Zweck kann man einen kleinen Ofen — aus Eisendraht und losen Kacheln hergestellt — anwenden.

Bestimmung des Sauerstoffes bzw. des ungebundenen Zirkoniums.

Die bisherigen Bestimmungen des Zirkoniumgehaltes in den verschiedenen Varietäten des Metalles waren in doppelter Hinsicht unbefriedigend; einmal waren die Abweichungen von 100 % erhebliche (bei der amorphen Modifikation betrug das durchschnittliche Defizit 15—16 %); anderseits ließ sich überhaupt nur der Gesamtzirkoniumgehalt ermitteln, während der Gehalt an metallischem, ungebundenem Zirkonium unsicher blieb. Besonders störend machte sich dieser Umstand bei dem geschmolzenen Metall bemerkbar, da hier die Analysenergebnisse besonders schwankend waren, so daß das Defizit nicht ausschließlich auf den Sauerstoff- bzw. Oxydgehalt zurückgeführt werden konnte. Es wurde daher eine Methode ausgearbeitet, welche gestattete, das freie und das gebundene Zirkonium bzw. den gebundenen Sauerstoff zu bestimmen.

Eine Abtrennung des ungebundenen Metalles mußte durch Einwirkung der Halogene Chlor oder Brom gelingen, wobei ersteres als Tetrahalogenid zu verflüchtigen war; unter diesen Bedingungen konnte allerdings an Stickstoff gebundenes Metall mitbestimmt werden, da Zirkoniumnitride ebenso wie freies Metall beim Erhitzen im Chlorstrom in Tetrachlorid verwandelt werden[1]), bei Gegenwart von Stickstoff muß also eine Korrektur auf Grund einer quantitativen Stickstoffbestimmung eintreten. Bei dieser Arbeitsweise hinterbleiben gebundenes Zirkonium bzw. Sauerstoff als Dioxyd und können somit quantitativ bestimmt werden. Vorbedingung für das Gelingen dieser Methode war ein absolut trockenes Chlorgas, das vor allen Dingen frei von Sauerstoff, aber auch von anderen Gasen sein mußte; insbesondere war auf die Abwesenheit von Chloroxyden und von Kohlendioxyd zu achten. Letzteres wird nämlich von Zirkonium bei höheren Temperaturen zersetzt.

Ein diesen Anforderungen entsprechendes Chlorgas nach der Graebeschen Methode aus Permanganat und Salzsäure kann man gewinnen. Der Gasstrom besitzt auch die gewünschte Gleichmäßigkeit. Nähere Angaben über die Reinheit des aus Kaliumpermanganat und Salzsäure dargestellten Chlors habe ich am Schlusse dieses Abschnittes in einem genauen Anhang zusammengestellt.

Das Eindringen von Luft in die Apparatur wurde mit Hilfe einer besonderen Versuchsanordnung vermieden, die in Fig. 1 wiedergegeben ist.

Um sicher zu sein, daß das Zirkonium selbst (ca. 0,5 g im Schiffchen A), sowie die Verbrennungsröhre völlig frei von Feuchtigkeit sind, ist es nötig, vor dem Versuch alle Korke und Schläuche gut zu trocknen und empfiehlt es sich, das Rohr mit Inhalt kurze Zeit in einem Strom von reinem, getrockneten Wasserstoff zu erhitzen; und letzterer passiert zu dem Zweck eine Waschflasche mit alkalischem Pyrogallol B, sowie eine solche mit konzentrierter Schwefelsäure C. Um die Apparatur luftfrei zu machen, ließ man den Wasserstoff während einer Stunde hindurchgehen und bei D nach links entweichen, während der Hahn E geschlossen war. Mittlerweile hebt man die Pipette F über die Oberfläche der konzentrierten Schwefelsäure in der Ventilflasche G und läßt aus dem Tropftrichter H reine, starke Salzsäure auf kristallisiertes reines besonders chloratfreies Kaliumpermanganat tropfen, welches sich in dem mit kaltem Wasser

[1]) E. Wedekind, Zeitschr. f. anorg. Chem. **45** [1905], 394.

J gekühlten Kolben I befindet. Der Chlorstrom kann durch mehr oder weniger schnelles Zutropfenlassen der Salzsäure reguliert werden. Es empfiehlt sich, von einer genügend großen Menge Permanganat auszugehen: 15 g per Stunde sind im allgemeinen ausreichend. Man läßt das Gas während einer halben Stunde durch G und F, sowie durch den Reservoirkolben K in die freie Luft entweichen. Der Kolben K bezweckt den Abschluß der Apparatur durch eine Atmosphäre reinen Chlors für den Fall des Zurücksaugens, welches durch eine Unregelmäßigkeit in der Chlorentwicklung oder durch eine zu lebhafte Absorption des Gases in der Verbrennungsröhre stattfinden könnte. Ist das Gas genügend lange durch diesen Teil des Apparates hindurchgeleitet, so wird die Pipette F so weit gesenkt, daß sie in die Schwefelsäure der Flasche G eintaucht, worauf der Hahn L geöffnet wird; man läßt das Gas wiederum eine halbe Stunde durch die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflaschen M und N streichen. Die möglichst kompendiös gehaltene Apparatur kann nach dieser Zeit als luftfrei gelten; blinde Versuche, sowie Experimente

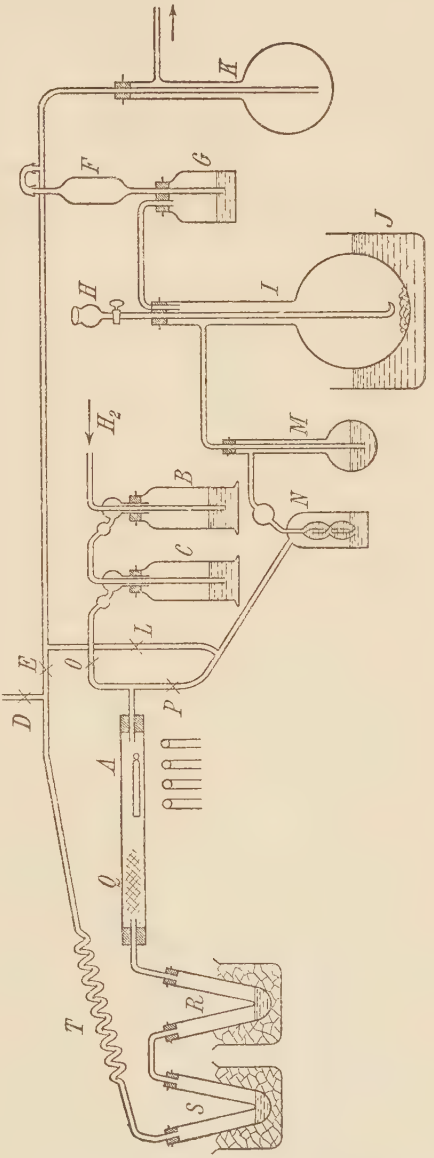


Fig. 1.

mit Zinn an Stelle von Zirkonium bewiesen mir die vollständige Abwesenheit von Luft in dem Apparat. Das Schiffchen im Verbrennungsrohr kann nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom zurückgewogen

werden, um den eventuellen Wassergehalt des Präparates zu bestimmen. (Vgl. auch Seite 10 und 18.) Das Verbrennungsrohr muß gänzlich erkaltet sein, bevor man das Chlor eintreten läßt, da andernfalls Chlorknallgasexplosionen mit dem vorhandenen Wasserstoff vorkommen können; beim Arbeiten mit amorphem Zirkonium ereigneten sich solche Explosionen zweimal, in dem einen Falle hatte das Rohr eine Temperatur von ungefähr 60 °, in dem anderen Falle war die Temperatur sicher nicht über 40 °; das fein verteilte Metall übte hier offenbar eine katalytische Wirkung auf das Gemenge von Chlor und Wasserstoff aus. Eine ähnliche Wirkung hat Zinnmetall.

Der Zutritt des Chlors erfolgt nach Schließen der Hähne L und O durch Oeffnen des Hahnes P; nach einigen Minuten wird Hahn D geschlossen, Hahn E geöffnet und das Schiffchen gelinde erhitzt; noch besser wird das Chlorgas erhitzt, bevor es an das Schiffchen kommt, wodurch die Heftigkeit der Reaktion vermindert wird. Sehr bald beginnt das Zirkonium unter Aufglühen in dem Chlorgase zu verbrennen, und ein dichtes Sublimat von Zirkoniumtetrachlorid setzt sich in dem kalten Teil des Rohres ab. Die Geschwindigkeit des Chlorstroms darf nicht zu stark sein, sonst geht etwas Zirkoniumtetrachloriddampf verloren. Durch allmähliches Steigern der Temperatur kann man das Tetrachlorid völlig nach Q treiben. Um sicher zu sein, daß die Reaktion vollständig ist, erhitzt man das Schiffchen schließlich mit vollen Flammen auf voller Rotglut 15 Minuten lang, wonach die Reaktion ganz vollkommen scheint. Etwa nicht zur Kondensation gekommene Chloriddämpfe nimmt das mit Eis gekühlte V-Rohr R auf, welches 10 %ige Salzsäure enthält [1]), und an das noch ein weiteres V-Rohr S mit einem Schlangenrohr T angeschlossen ist.

Nach dem Erkalten wird das Schiffchen mit dem Zirkonoxyd gewogen und die vorhandenen Mengen von Sauerstoff bzw. gebundenem Zirkonium berechnet. Das Tetrachlorid wird aus der Verbrennungsröhre, sowie aus den V-Rohren R und S und dem anschließenden Rohre T mit kaltem Wasser herausgewaschen, die Lösung mit Ammoniak gefällt (s. u.) und der Niederschlag nach dem Waschen, Trocknen und Glühen als Zirkondioxyd gewogen, woraus sich der Gehalt des betreffenden Präparates an freiem Zirkonium berechnet. Der einzige Uebelstand bei dieser Arbeitsweise, welcher noch nicht

[1]) Die niedrige Temperatur der Säure verhindert das Eindringen von Wasserdampf in das Verbrennungsrohr, selbst wenn die Flüssigkeit infolge zu schneller Absorption des Chlorgases etwas zurücksteigen sollte.

ganz vermieden werden konnte, ist der Umstand, daß zuweilen geringe Mengen Oxyd durch die Heftigkeit der Reaktion (bei der Einwirkung von Chlor) aus dem Schiffchen herausgeschleudert werden; zuweilen enthält auch das Oxyd im Schiffchen etwas Chlorid, was sich durch einen Gewichtsverlust bei starkem Erhitzen zu erkennen gibt. Es ist daher in der Regel erforderlich, die Zirkoniumoxychloridlösung (erhalten beim Auflösen des Tetrachlorides in Wasser) durch ein quantitatives Filter zu filtrieren, das Oxyd aus dem Schiffchen darauf zu bringen, gründlich auszuwaschen und das Zirkonium in den beiden Anteilen, wie oben beschrieben, zu bestimmen. Von den Metallverunreinigungen bleibt Calcium im Schiffchen als Chlorcalcium zurück (es wird nach Glühen an der Luft in Oxyd verwandelt), während Eisen und Silicium weiter verflüchtigt werden.

In bezug auf die Fällung des Zirkonhydroxydes ist folgendes zu bemerken: Die vollständige Ausfällung des Hydroxydes erfolgt durch einen großen Ueberschuß von Ammoniak bei Gegenwart von etwas Ammoniumchlorid, welches das Absetzen des voluminösen Niederschlages begünstigt und ein schnelleres Filtrieren gewährleistet; mit verdünntem Ammoniak sowie mit fixen Alkalien ist die Abscheidung nicht immer vollständig. Ich erzielte die besten Resultate, wenn ich die Zirkonlösung mit dem $^1/_2$ Volumen starken Ammoniak versetzte und 1% Salmiak hinzufügte; das Ganze wurde dann an einen warmen Ort gestellt und mehrere Stunden oder über Nacht sich selbst überlassen. In 300 ccm Filtrat von 0,6 g Zirkonoxyd war der Verlust geringer als 0,0001 g.

Bestimmung des Stickstoffes.

Das Defizit, welches die Summe von Zirkonium und Sauerstoff häufig aufweist, ist fast stets auf die Anwesenheit von Stickstoff zurückzuführen, welcher qualitativ leicht durch die in der Kalischmelze auftretende Ammoniakreaktion nachgewiesen werden kann. Das zu verwendende Aetzalkali ist vorher auf einen etwaigen Gehalt an Nitraten oder anderen Stickstoffverbindungen zu prüfen; am sichersten ist Aetznatron aus metallischem Natrium; sehr fein gepulvertes Zirkonium kann auch mit kochender konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen werden; nach dem Verdünnen mit Wasser und dem Uebersättigen mit Alkali prüft man den Dampf mit Kurkumapapier. Zur quantitativen Bestimmung wird der Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure in einem kleinen Rundkolben auf dem Sandbade unter vorsichtigem Er-

hitzen[1]) ausgeführt; das gebildete Ammoniak wird in üblicher Weise in normaler Schwefelsäure oder normaler Salzsäure destilliert. Die einzige Schwierigkeit ist die relative Widerstandsfähigkeit des Metalles gegen heiße Schwefelsäure; es dauert zuweilen 2—3 Tage, bis alles gelöst ist. Zugabe von Flußsäure beschleunigt den Auflösungsprozeß natürlich sehr; ebenso kann die Verwendung von Oxydationsmitteln (Persulfat od. dgl.) nützlich sein, vorausgesetzt, daß mit der Temperatur nicht zu hoch gegangen wird.

Der Stickstoff kann auch nach Dumas durch Oxydieren der mit Kupferoxyd gemischten Substanz im Kohlensäurestrom bestimmt werden[2]).

Bestimmung des Kohlenstoffes.

Da einzelne Zirkoniumpräparate geringe Mengen Kohlenstoff in gebundener oder ungebundener Form enthalten, so ergab sich die Notwendigkeit, eine zuverlässige quantitative Bestimmungsweise des Kohlenstoffes auszuarbeiten. Moissan[3]) ist bei den Karbiden des Zirkoniums und Titans so vorgegangen, daß er das Material im Chlorstrom aufschloß, den kohlenstoffhaltigen Rückstand im Sauerstoffstrom verbrannte und die entstandene Kohlensäure im Kaliapparat zur Wägung brachte; derselbe Forscher erwähnte einen vergeblichen Versuch, den Kohlenstoff des Zirkonkarbides durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure quantitativ in Kohlendioxyd überzuführen. Die einfachste Methode wäre natürlich die Verbrennung der karbidhaltigen Stoffe im Sauerstoffstrom; allein dem steht die außerordentliche Heftigkeit der Reaktion im Wege. Dieser Uebelstand läßt sich nun vermeiden, wenn man die Oxydation unter stark vermindertem Druck vornimmt. Schließlich erwies sich die in der folgenden Fig. 2 wiedergegebene Versuchsanordnung als zweckmäßig und zuverlässig.

Reiner getrockneter Sauerstoff wird aus einem Gasometer durch den Hahn b einem Verbrennungsrohr zugeführt; dann werden die Hähne b und c geschlossen und dieser Teil der Apparatur von dem Dreiweghahn a aus mittels der Wasserstrahlpumpe ausgepumpt, indem der Hahn a wiederholt nach rechts und links gedreht wird. Die Pumpe wird nunmehr abgestellt und der Dreiweghahn so gedreht, daß die Verbindung zwischen den beiden Teilen des Apparates hergestellt

[1]) Die Reaktion kann bei zu schnellem Erhitzen sehr heftig, sogar gefährlich werden.

[2]) Vgl. E. Wedekind, Zeitschr. f. anorg. Chem. **45** [1905], 393.

[3]) Vgl. H. Moissan, „Le four électrique", Paris 1897, S. 251 u. 259.

ist. In jedem Versuch war der Hahn a auch in Verbindung mit einem Manometer; der Apparat hielt das Vakuum unvermindert wenigstens zehn Minuten. Dann wird die im Verbrennungsrohr befindliche Kupferspirale d erhitzt und ebenso das im Schiffchen e befindliche, äußerst fein gepulverte Zirkonium; letzteres soll genügend erhitzt werden, damit es sofort unter dem geringen Sauerstoffdruck verbrennt. Schließlich läßt man den Sauerstoff sehr vorsichtig eintreten, fünf oder sechs Bläschen auf einmal. Nach dem Hindurchpassieren von ca. 15—20 Blasen beginnt das Zirkonium zu erglühen, obschon dieser Teil des Apparates zwischen den beiden Hähnen b und c nur ca. 300 ccm faßt. Jetzt kann man einen sehr langsamen regelmäßigen Sauerstoffstrom eintreten lassen und die Geschwindigkeit desselben in dem Maße steigern, bis die Reaktion nachläßt und bis schließlich der Sauerstoff Atmosphärendruck angenommen hat; zwei oder drei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in dem U-Rohr f dienen dazu, die Richtung des Druckes anzuzeigen, wobei der Hahn c vorsichtig geöffnet werden muß. Sobald der Sauerstoff unter Atmosphärendruck steht, wird das Verbrennungsrohr etwa 15 Minuten auf volle Rotglut erhitzt; die ganze Operation dauert ungefähr eine Stunde. Der Scheidetrichter g, welcher ungefähr 200 ccm faßt, hat den Zweck, die Kapazität des Apparates zu vergrößern, um mehr Sauerstoff einführen und den Druck des Gases besser kontrollieren zu können. Nach beendeter Verbrennung wird der Sauerstoff durch trockene Luft verdrängt; nach Oeffnen der Hähne b und c läßt man mit Hilfe eines Aspirators ungefähr 1 l Luft langsam durch den Apparat hindurchgehen, worauf der Kaliapparat[1]) h gewogen werden kann; das letzterem vorgeschaltete U-Rohr i, das mit Bimsstein und etwas konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist, könnte

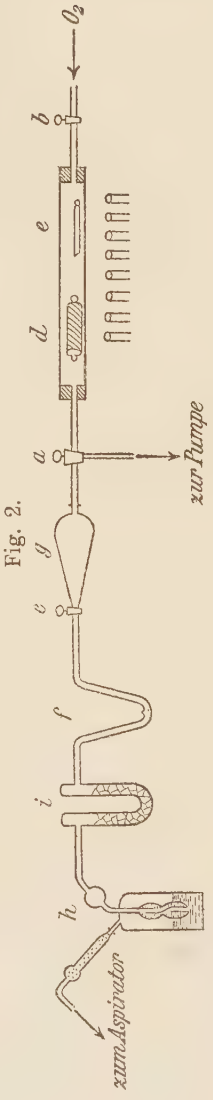


Fig. 2.

[1]) Es wurden zuerst Versuche gemacht, die Absorptionsgefäße mit festem Kali zu füllen und direkt an den evakuierten Apparat anzuschließen. Diese Anordnung war aber nicht brauchbar, da der Kaliapparat im Vakuum erheblich an Gewicht verlor.

entbehrlich erscheinen; mit Rücksicht auf die sehr geringen Mengen Kohlenstoff, die zu bestimmen sind, ist dieses Rohr aber zweckmäßig, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit in den Gasen zu entfernen. Auch die reduzierte Kupferspirale ist nur aus besonderer Vorsicht eingeführt, für den Fall, daß der Stickstoffgehalt einiger Präparate bei der Verbrennung Anlaß zur Bildung von Stickoxyden geben sollte.

Eine karbidhaltige Metallprobe lieferte mit dieser Versuchsordnung folgende Resultate: 0,3954 g Substanz gaben 0,0013 g CO_2, entsprechend 0,089% Kohlenstoff. 0,5179 g Substanz desselben Materials gaben 0,0015 g CO_2, entsprechend 0,079% Kohlenstoff. Bei einem blinden Versuch verlor der Kaliapparat 0,0002 g an Gewicht; bei einem Kontrollversuch nahm er um 0,0001 g zu.

Bestimmung des Wasserstoffes.

Der soeben beschriebene Apparat für die Bestimmung des Kohlenstoffes hat sich neuerdings — unter Weglassung des Rohres f — auch für die Bestimmung des Wassers und des Wasserstoffes im amorphen Zirkonium bewährt. Zwei Analysen derselben Metallproben hatten folgendes Resultat: 0,1742 g amorphes Zirkonium wurden im Vakuum in der oben beschriebenen Weise getrocknet und dann in meinem Apparat oxydiert. Die bis zur Gewichtskonstanz erhitzte Substanz verlor 0,0072 g an Gewicht, entsprechend 4,13% Wasser, nach der Verbrennung wurden 0,0035 g Wasser erhalten, entsprechend 0,24% Wasserstoff. Mit einer anderen Probe wurde so gearbeitet, daß die ungetrocknete Substanz direkt verbrannt wurde: 0,1918 g gaben 0,0109 g Gesamtwasser, entsprechend 5,68%; zieht man hiervon 4,13% Wasser (als solches) ab, so erhält man 0,17% Wasserstoff; gleichzeitig wurden 0,096% Kohlenstoff gefunden.

Die Verbrennung des Zirkoniums unter vermindertem Sauerstoffdruck geht ganz allmählich vor sich; vorn ist das Metall noch unverändert, während es hinten und in der Mitte bereits zu einem weißen Pulver verbrannt ist. Der Inhalt des Schiffchens schwillt außerordentlich an und erzeugt voluminöse, walzenartige Gebilde. Das amorphe Zirkonium verbrennt sehr gleichmäßig und ruhig; der Inhalt des Schiffchens schwillt nur wenig an.

Anhang.

Die Reinheit des aus Kaliumpermanganat und Salzsäure dargestellten Chlors.

Für die analytische Untersuchung des Zirkoniums brauchte ich, wie oben erwähnt, einen ganz konstanten Strom von reinem Chlor; im besonderen war es unerläßlich, Luft, Kohlendioxyd und andere sauerstoffhaltige Gase auszuschließen. Da die von mir für die angedeutete Untersuchung gewählte Versuchsanordnung an sich gestattete, die Bestandteile der Luft völlig fernzuhalten, so erübrigte nur noch eine Prüfung des Chlorgases, das nach den verschiedenen üblichen Methoden gewonnen wird. Die gewöhnliche Methode, welche auf dem Erhitzen von Salzsäure mit Braunstein beruht, schien nicht in Frage zu kommen, da es bekanntlich schwierig ist, damit einen gleichmäßigen und regulierbaren Gasstrom zu erzielen. Dagegen erschien mir für meine Zwecke die von C. Graebe[1]) angegebene Bereitungsweise sehr aussichtsvoll; dieselbe besteht in der Einwirkung von starker Salzsäure auf kristallisiertes Kaliumpermanganat. Die Methode hat den Vorzug, einen regelmäßigen Gasstrom zu liefern; auch gibt Graebe an, daß so gewonnenes Chlor frei von Chloroxyden sei. Da sich indessen aus der Mitteilung des genannten Forschers nicht entnehmen läßt, ob das aus Permanganat dargestellte Chlor auch frei von Spuren von Sauerstoff und Oxyden des Chlors ist, so erschien es angezeigt, in eine Prüfung nach dieser Richtung einzutreten, bevor das nach Graebe dargestellte Chlor zur Untersuchung der Zirkoniummetalle verwendet wurde.

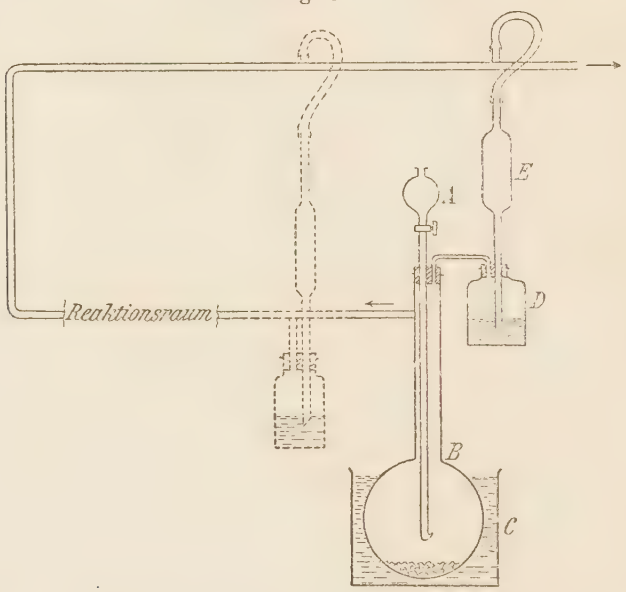
Bevor ich die Methode meiner Prüfung und ihre Ergebnisse mitteile, sei in Kürze die von mir für die Chlorbereitung gewählte Versuchsanordnung angegeben, welche im wesentlichen aus nachstehender Figur zu ersehen ist.

Salzsäure vom spez. Gew. 1,16 läßt man aus dem Tropftrichter A auf reine, besonders chloratfreie Permanganatkristalle tropfen, welche sich in der Flasche B befinden, die ihrerseits in der Schale C durch kaltes Wasser gekühlt wird. Die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Ventilflasche D wird durch Heben oder Senken der Pipette E betätigt. Beim Heben derselben entweicht das Gas durch die Pipette in die freie Luft, so daß der Gasstrom nicht mehr durch das

[1]) Berl. Ber. **35** [1902], 43—45.

eigentliche Ableitungsrohr fließt, vorausgesetzt, daß in demselben oder in dem sich anschließenden Reaktionsraum ein gewisser Widerstand vorhanden ist; beim Senken der Pipette in die Flüssigkeit kann das Gas nicht durch die Ventilflasche[1]) hindurchgehen, aber wenn man sorgfältig die Höhe einstellt, wird jedes größere Anwachsen des Druckes in dem Ableitungsrohr bzw. im Reaktionsraum vermieden, da der Ueberschuß des Gases durch die Pipette entweicht. Auf diese Weise steht der Gasstrom unter völliger Kontrolle. Beim Schließen des Hahnes am Tropftrichter A hört die Entwicklung des Chlors ziemlich bald auf, aber niemals ganz, solange die Säure nicht völlig

Fig. 3.



verzehrt ist. Wie bald das geschieht, hängt von dem Stande der Reaktion und von der Substanzmenge ab, die zur Zeit des Abstellens des Säurezuflusses noch vorhanden waren. Die für gewöhnliche Versuchszwecke geeigneten Mengen per Stunde sind 10—15 g Permanganat und so viel Salzsäure, als die gewünschte Geschwindigkeit des Gasstroms erfordert (40—80 ccm). Auf diese Weise kann ein konstanter Chlorstrom ohne jede Unterbrechung erhalten werden, und zwar stets in der wünschenswerten Geschwindigkeit.

[1]) Die Ventilflasche kann auch — was ebenso bequem ist — mit Hilfe eines T-Rohres an das Ende des Gasentbindungsrohres angeschlossen werden, wie aus dem punktierten Teile der Figur zu ersehen ist.

Die Reinheit des Chlors aus Permanganat konnte folgendermaßen nachgewiesen werden:

1. Wenn Chlorperoxyd, ClO_2, in dem Gas vorhanden gewesen wäre, hätte die zum Trocknen des Chlors verwendete Schwefelsäure eine mehr oder weniger rötliche Farbe annehmen müssen; aber obwohl die reinste farblose Säure verwendet wurde, ließ sich in keinem Falle eine derartige Färbung, abgesehen von der charakteristischen Farbe des Chlors selbst, beobachten.

2. Die Bildung von Chlormonoxyd, Cl_2O, kann als ausgeschlossen gelten, da dasselbe in Gegenwart von Salzsäure nicht beständig ist.

3. Die Abwesenheit von freiem und gebundenem Sauerstoff ließ sich folgendermaßen zeigen: 2,11 g metallisches Zinn wurde zunächst während einer Stunde im Wasserstoffstrom auf dunkle Rotglut erhitzt, um das Metall möglichst von Oxyden zu befreien; bei der nachfolgenden Einwirkung von Chlor (vgl. die oben beschriebene Einwirkung von Chlor auf Zirkonium) hinterließ dann die genannte Metallmenge nur einen ganz minimalen Rückstand (0,7 mg), welcher zum Teil aus einem weißlichen Pulver bestand.

4. Die vollständige Absorption des Gases durch Quecksilber. Das mittels Permanganat dargestellte Chlor wurde in drei Röhren aufgefangen, und zwar waren zwei derselben gefüllt mit einem Gase, das während einer Stunde durch verschließbare U-Röhren von 22 bzw. 27 ccm Inhalt geströmt war. In die Röhren gebrachtes Quecksilber brachte das Gas zur vollständigen Absorption, woraus die Abwesenheit fremder Gase hervorgeht. Ein drittes Rohr von 1 mm Durchmesser war in der Mitte zu einer Kugel von etwa 50 ccm Inhalt aufgeblasen; nachdem das Gas eine halbe Stunde hindurchgeströmt war, wurde das Rohr an beiden Seiten abgeschmolzen, worauf das eine Ende unter Quecksilber abgebrochen wurde: nur 1,5 mm der Rohrlänge, etwa 1,5 cmm entsprechend, blieben unausgefüllt vom Quecksilber[1]).

5. Die Abwesenheit irgend einer nachweisbaren Menge fremden Gases in dem von mir dargestellten Chlor ergab sich schließlich noch aus folgendem analytischen Beweise:

Unter der Annahme, daß das aus chemisch reinem Mangandioxyd und Salzsäure dargestellte Chlor frei von Chloroxyden und anderen Gasen ist, wurde das nach Graebe gewonnene Chlor mit ersterem[2]) auf

[1]) Vgl. auch die Darstellung von reinem Chlor nach J. W. Mellor und E. J. Russel, Journ. Chem. Soc. **1902**, 1272.

[2]) Das Chlor aus Mangandioxyd und Salzsäure wurde ebenfalls in dem oben beschriebenen Apparate entwickelt, nur war die Schale G mit heißem Wasser gefüllt.

titrimetrischem Wege verglichen. Zu dem Zweck ließ ich die getrockneten Gase zwei Stunden lang durch ein mit Glashahnen versehenes U-Rohr von 185 ccm Inhalt strömen. Dann wurde ein Gefäß, das 15 g Jodkalium — gelöst in Wasser — enthielt, an das U-Rohr angeschlossen und die Verbindung durch Oeffnen des Hahns hergestellt: die Lösung wurde sofort eingesaugt und das Gas absorbiert; bei den meisten Versuchen hinterblieb nur ein winziges Bläschen von höchstens 0,01 ccm. Das ausgeschiedene Jod wurde dann mit Natriumthiosulfat titriert. Nach Anbringung der notwendigen Korrekturen für Druck, Temperatur usw. wurden folgende Zahlen ermittelt:

Chlor aus $MnO_2 + HCl$	Chlor aus $KMnO_4 + HCl$
1. 168,27 ccm	1. 168,11 ccm
2. 168,94 „	2. 168,20 „
3. 168,70 „	3. 169,55 „
4. 168,62 „	4. 168,95 „
5. 168,75 „	5. 168,22 „
6. 168,74 „	6. 168,21 „
Mittel: 168,67 ccm	Mittel: 168,54 ccm

Es sei bemerkt, daß das Gas bei allen Versuchen nicht mit Wasser gewaschen war, so daß ein Verlust an Chloroxyden mit Rücksicht auf ihre Löslichkeit in Wasser nicht eintreten konnte. Die nach beendeter Titration erhaltene Flüssigkeit reagierte bei allen Versuchen neutral; eine merkliche Menge Salzsäuregas kann also in dem untersuchten Chlorgas nicht enthalten gewesen sein.

Schließlich habe ich dann noch auf Anregung eines Fachgenossen eine Probe gemacht, die gegebenenfalls die geringsten Mengen von Chloroxyden hätte anzeigen müssen. Zu dem Zweck wurde die nach Titration mit Thiosulfat erhaltene neutrale Flüssigkeit angesäuert: bei Anwesenheit von Chloroxyden hätte noch einmal Jod in Freiheit gesetzt werden müssen, wie z. B. aus den folgenden Gleichungen zu ersehen ist:

I. a) in neutraler Lösung:

$$6\,ClO_2 + 10\,KJ = 3\,J_2 + 4\,KJO_3 + 6\,KCl \quad [3\,Cl_2 = 3\,J_2];$$

b) in saurer Lösung:

$$6\,ClO_2 + 30\,KJ + 24\,HCl = 15\,J_2 + 30\,KCl + 12\,H_2O \quad [6\,O_2 = 12\,J_2].$$

II. a) In neutraler Lösung:

$$3\,Cl_2O + 7\,KJ = 3\,J_2 + KJO_3 + 6\,KCl \quad [3\,Cl_2 = 3\,J_2];$$

b) in saurer Lösung:

$$3\,Cl_2O + 12\,KJ + 6\,HCl = 6\,J_2 + 3\,H_2O + 12\,KCl \quad [3\,(O) = 3\,J_2].$$

Bei Anwesenheit von Chlorperoxyd ist die erforderliche Menge Thiosulfat demnach in saurer Lösung fünfmal so groß, als in neutraler Lösung. Bei Anwesenheit von Chlormonoxyd, Cl_2O, machen 3 Mole des letzteren in neutraler Lösung 3 Mole Jod frei, in saurer Lösung hingegen 6 Mole.

Diese Mengenverhältnisse haben sich bei Versuchen mit den reinen Oxyden bestätigt. Die Anwendung auf meinen Fall ergab, daß in saurer Lösung nicht mehr Jod in Freiheit gesetzt wird, als in neutraler Solution. Diese einwandfreie Probe bestätigt also die vollkommene Abwesenheit von Chloroxyden in dem von mir untersuchten Gase. Man kann die Prüfung von der ersten Titration nur noch sicherer machen durch Zusatz von Bariumkarbonat vor der ersten Titration, um Spuren (wenn sie anwesend sind) von Salzsäure zu neutralisieren. Die Salzsäure kann selbst auch Spuren von Chloroxyden enthalten; dabei ist es besser, Schwefelsäure vor der zweiten Titration anzuwenden.

Aus den verschiedenen mitgeteilten Beobachtungen ergibt sich, daß das aus Kaliumpermanganat[1]) und Salzsäure dargestellte Chlor rein ist und bei allen Versuchen verwendet werden kann, bei denen es wünschenswert ist, über ein Chlorgas zu verfügen, das sicher frei von Luft und anderen Gasen ist.

Der Vorzug der Graebeschen Methode besteht im übrigen in dem unmittelbaren Eintritt der Reaktion beim Zusammentreffen der Reagenzien, der ein Erwärmen ebenso überflüssig macht, wie ein regelmäßiges Zutropfenlassen der Salzsäure. Der Gasstrom ist ferner durchaus gleichmäßig und konstant, solange in dem Entwicklungsgefäß ein Ueberschuß von Permanganat vorhanden ist. Das schließlich als Reaktionsprodukt hinterbleibende Mangandioxyd kann durch Erwärmen des Gefäßes zu weiterer Entwicklung von Chlor benutzt werden.

III. Die Darstellung und Eigenschaften des Zirkoniums.

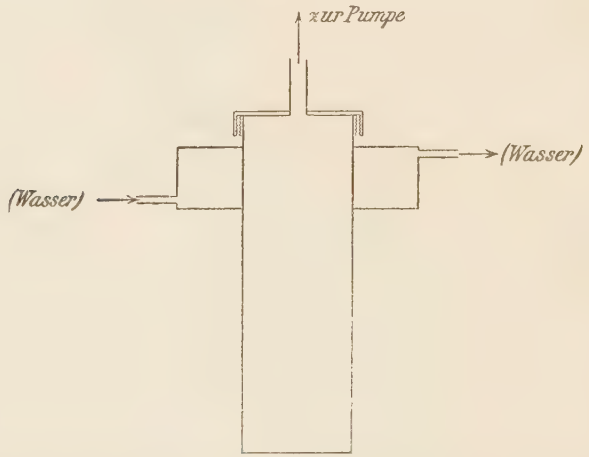
Die Eigenschaften des sog. amorphen Zirkoniums (aus Zirkonkaliumfluorid und Kalium bzw. Natrium) und des kompakten Zirkoniums sind so verschieden, daß es angezeigt erscheint, diese beiden Modifikationen gesondert zu besprechen.

[1]) Vorausgesetzt hierbei ist natürlich, daß das Permanganat frei von Chlorat ist, mit dem es mitunter verunreinigt ist; ein derartiges Permanganat entwickelt mit Salzsäure chloroxydhaltiges Chlor.

Amorphes Zirkonium.

Berzelius hatte Zirkonium („Radikal der Zirkonerde") in kleinen eisernen Röhren von 1/4 Zoll Weite und 1 1/4 Zoll Höhe dargestellt, die an einem Ende verschlossen und an dem anderen Ende mit einem Deckel versehen waren; in diesen Röhren wurde das gut getrocknete Zirkonkaliumfluorid mit dem geschmolzenen Kalium gemengt, worauf der Deckel aufgesetzt und die Röhre dann in einen unbedeckten Tiegel von Platin gesetzt und über der Flamme einer Argandschen Spirituslampe erhitzt wurde. Dieses Verfahren muß natürlich einer Veränderung des leicht oxydablen Zirkoniums günstig sein, da die Luft nicht

Fig. 4.



vollständig ausgeschlossen wurde, und auch eine Oxydation des angewandten Kaliummetalles sehr leicht eintreten kann: das gebildete Aetzkali kann während des Erhitzens wiederum auf das Zirkonium einwirken. Ich habe daher einen Apparat benutzt, der gestattet, alle die Operationen tunlichst unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit vorzunehmen. Die Einrichtung selbst ergibt sich aus der obenstehenden Skizze.

Ein ziemlich dickwandiges kupfernes Rohr von ca. 3 cm Durchmesser und ca. 18 cm Länge ist auf der einen Seite durch eine hart aufgelötete Kupferscheibe verschlossen, während auf der anderen Seite ein Deckel luftdicht aufgeschraubt werden kann, welcher mit einer Bohrung und einem kleinen Rohransatz versehen ist. Um die Bleidichtungen des Deckels während des Erhitzens zu schützen, war der

Rand des Heizrohrs von einer Metallkapsel umgeben, die mit zwei Rohransätzen versehen war und bei entsprechend schnellem Wasserstrom als sehr wirksamer Kühler diente; diese Einrichtung fungierte zugleich als Rückflußkühler für das zur Einwirkung kommende Metall. Als Heizquelle diente eine Gebläselampe, welche durch ein Wasserstrahlgebläse betrieben wurde; die Hitze wurde in einem Baboschen Trichter zusammengehalten, der bis zur halben Höhe des Heizrohres mit Holzkohlen angefüllt war. Die Füllung des Apparates wurde in der Weise vorgenommen, daß derselbe zunächst mit absolutem, über Natrium getrocknetem Aether zur Hälfte versehen wurde, worauf man das getrocknete Zirkondoppelsalz (30 g) zufügte und dann erst 1½mal die berechnete Menge Kalium (25 g), welches kurz vorher unter Aether frisch beschnitten und abgewogen war. Der Apparat wurde dann verschlossen und vorsichtig evakuiert; erst nachdem aller Aether verdampft war und der Druck mindestens 16 mm erreicht hatte, wurde der Apparat in der oben angedeuteten Weise erhitzt, und zwar während 30—40 Minuten. Nach dem Erkalten wurde die Vakuumleitung oberhalb des Deckels verschlossen und mit einem Rückflußkühler verbunden; zugleich wurde der untere Teil des Apparates mit Eiswasser gekühlt und durch den Kühler einige Kubikzentimeter absoluter Alkohol eingegossen. Dann wurde der Hahn oberhalb des Deckels vorsichtig geöffnet und gewartet, bis keine Reaktion mehr erfolgte. Nachdem noch etwa 40 ccm absoluter Alkohol zugefügt waren, wurde der Apparat geöffnet und der Inhalt vorsichtig in eine mit gekühltem Alkohol gefüllte Schale entleert. Da das Reaktionsprodukt stets eine harte, kompakte Masse bildet, so muß man dasselbe mit einem scharfen Instrument zum größten Teil herausschaffen; hierbei erfolgt noch häufig eine Reaktion mit unzersetztem Kalium, so daß Vorsicht geboten ist. Das Produkt wird dann unter Alkohol so lange gewaschen, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Die Masse wird schließlich durch Dekantieren mit Wasser vom Fluorkalium befreit (bis eine Probe der Flüssigkeit mit Chlorcalcium und Essigsäure keinen Niederschlag mehr gibt). Bei den ersten Versuchen habe ich noch eine Behandlung mit kochendem Wasser folgen lassen, um etwa unverändert gebliebenes Zirkonkaliumfluorid zu entfernen; es hat sich aber gezeigt, daß hierbei das leicht oxydable Zirkonium etwas verändert wird. Man setzt daher zweckmäßig das Waschen mit lauwarmem Wasser so lange fort, bis das Waschwasser mit Alkalilauge keine flockige Fällung mehr gibt. Schließlich hat sich herausgestellt, daß man die Reaktion so leiten kann, daß überhaupt kein unverändertes

Doppelsalz mehr da ist; das gelingt bei Einhaltung bestimmter Mengenverhältnisse, wenn man an Stelle von Kalium das auch bequemer zu handhabende Natrium verwendet. Später wurde nur noch Natrium als Reduktionsmittel verwandt, und zwar nur wenig mehr als die berechnete Menge. Zirkonkaliumfluorid darf unter allen Umständen nicht mehr vorhanden sein, da bei der nun folgenden Behandlung mit Mineralsäuren ein erheblicher Teil des Zirkoniums sonst in Lösung gehen würde.

Berzelius hatte das Rohprodukt, welches etwas Oxyd bzw. Hydroxyd enthielt, noch feucht bei 40—50° mit verdünnter Salzsäure ca. 3 Stunden lang digeriert, wobei eine geringe aber anhaltende Wasserstoffentwicklung stattfand. Ich habe das Rohprodukt mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. konzentrierte Säure und 3—4 Vol. Wasser) in der Kälte digeriert; dadurch wurde zugleich die Entfernung kleiner Mengen Kupfer erreicht, die aus dem Apparate stammen[1]). Beim Filtrieren geht ein Teil des Zirkoniums kolloid durch das Filter (hierüber siehe weiter unten). Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser wurde letzteres mit Alkohol verdrängt und dieser wieder mit Aether. Das so erhaltene Produkt wurde dann im Vakuumexsikkator längere Zeit getrocknet. Es bildete dann ein tiefschwarzes, sehr fein verteiltes Pulver, welches stark abfärbt auf der Haut (mehr wie Kohle).

Für die Analyse wurden die Präparate jedesmal besonders getrocknet, nachdem sich gezeigt hatte, daß dieselben Feuchtigkeit mit großer Hartnäckigkeit zurückhalten. Es ist erforderlich, im Vakuum bis auf 200° zu erhitzen, um Gewichtskonstanz zu erreichen, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

Februar	1907	im	Vakuum	bei	130°	2,66	%	Wasser
„	1908	„	„	„	100—105°	3,36	„	„
„	1908	„	„	„	200°	3,95	„	„
„	1909	„	„	„	200°	4,13	„	„
März	1909	„	„	„	200°	4,35	„	„

Das scharf getrocknete Präparat ist hygroskopisch; die exsikkatortrockenen Präparate können also bis 4,36 % Wasser enthalten (vgl. das oben bereits über das Trocknen des amorphen Zirkoniums Gesagte). Hier sei noch erwähnt, daß das amorphe Zirkonium beim Erhitzen im Hochvakuum (0,1 mm) auf Temperaturen über 300° pyrophorisch werden kann, und zwar erfolgt die Entzündung noch 14 Stunden

[1]) Salzsäure wirkt nicht immer günstig auf das Aussehen des amorphen Zirkoniums ein.

nach dem Erkalten des Erhitzungsgefäßes, sobald das Präparat mit Luft in Berührung kommt.

Die Analysenresultate, welche mit Hilfe der oben beschriebenen Methode erzielt wurden, sind die folgenden:

Im Februar 1907. 0,4013 g (nach dem Trocknen im Vakuum bei 130° gaben einen Gewichtsverlust von 0,0107 g, entsprechend 2,66% Wasser. 0,3906 g getrocknete Substanz gaben 0,1928 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,2372 g ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen).

Daraus berechnen sich:

1.	entweder	freies Zr	36,47 %
		oxydiertes Zr	44,86 %
		Total Zr	81,33 %
		Sauerstoff	15,84 %
2.	oder	Zirkonmonoxyd	85,84 %
		Zirkondioxyd	11,33 %

Im März 1909. Mit derselben Probe und immer in derselben Flasche aufbewahrt: 0,4180 g gaben nach dem Trocknen im Vakuum bei 200° einen Gewichtsverlust von 0,0182 g, entsprechend 4,354% Wasser. 0,3998 g getrocknete Substanz gaben 0,1886 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,2552 g ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen).

Daraus berechnen sich:

1.	entweder	freies Zr	34,85 %
		oxydiertes Zr	47,15 %
		Total Zr	82,00 %
		Sauerstoff	16,65 %
2.	oder	Zirkonmonoxyd	82,08 %
		Zirkondioxyd	16,57 %

Im Februar 1909 gaben 0,1742 g nach dem Trocknen im Vakuum bei 200° einen Gewichtsverlust von 0,0072 g und nach der Verbrennung im Sauerstoffstrom 0,1858 g Oxyd. Daraus berechnen sich 4,133% Wasser und aus der getrockneten Substanz 82,22% Zirkonium (Total).

Im März 1909. 0,1918 g lufttrockene Substanz gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom wie oben beschrieben 0,0094 g Wasser und 0,0006 g Kohlendioxyd.

Daraus berechnen sich:

Wasser	4,901 %
Kohlenstoff	0,086 %

Von dem gefundenen Wasser muß man 4,354 % (s. o.) für gewöhnliche Feuchtigkeit abziehen; so erhält man 0,547 % Wasser, das bei 200° im Vakuum nicht ausgetrieben wurde. Es zeigte sich auch, daß in einer Mischung von verdünnter Flußsäure und Salpetersäure ein kleiner unlöslicher Rückstand hinterblieb.

0,2114 g getrocknete Substanz gaben 0,0007 g Unlösliches und dieses beim Glühen 0,0002 g Asche.

Daraus berechnen sich:

total unlöslicher Stoff . .	0,33 %
fester „ „ . .	0,10 %
flüchtiger „ „ . .	0,23 %

Die gefundene Menge von Kohlenstoff (0,086 %) entspricht 0,215 % Zellulose, die aus dem angewandten Filterpapier stammen kann. Dazu kommen 0,129 % von dem Wasser (aus der Zellulose). Es verblieben nun noch 0,418 % Wasser zu erklären. Es ist wahrscheinlich, daß es als Wasser existiert; obgleich Gewichtskonstanz beim Trocknen im Vakuum bei 200° eintritt, ist es nicht sicher, daß alles Wasser so vollkommen ausgetrieben wird (s. o.); ich habe nämlich aus der so getrockneten Substanz noch zweimal kleine Mengen von Wasser erhalten. In dieser Probe war Stickstoff im Februar 1907 abwesend, aber sie enthielt eine kleine Menge Stickstoff im März 1909.

Man sieht aus diesen Ergebnissen, daß das sog. amorphe Zirkonium nicht nur kein einheitlicher Stoff ist, sondern auch insofern unbeständig ist, als es bei längerem Aufbewahren aus der Luft etwas Sauerstoff bzw. Stickstoff aufnimmt. Dazu kommt die schwache, aber deutliche Hygroskopizität des Körpers, den man seinen ganzen Eigenschaften nach wohl als ein Gel ansprechen kann.

Aus den mitgeteilten Daten berechnen sich im ganzen:

entweder		oder	
freies Zr	34,85 %	Zirkonmonoxyd .	82,08 %
oxydiertes Zr . .	47,15 %	Zirkondioxyd . .	16,57 %
Total Zr	82,00 %		
Sauerstoff . . .	16,65 %		
			98,65 %
fester unlöslicher Stoff			0,10 %
flüchtiger unlöslicher Stoff (Zellulose)			0,23 %
Wasser			0,42 %
Stickstoff			—

Von sonstigen Eigenschaften des sog. amorphen Zirkoniums wurden untersucht: die Dichte und das Verhalten gegen den elektrischen Strom. Das spezifische Gewicht war von besonderem Interesse, da das gepulverte und kompakte Zirkonium, wie weiter unten gezeigt werden soll, eine relativ hohe Dichte haben. Die exakte Ermittlung des spezifischen Gewichts des amorphen Zirkoniums stieß auf Schwierigkeiten, sowohl wegen der leichten Oxydierbarkeit der Substanz als auch wegen der großen Oberflächenentwicklung, wodurch auch im luftverdünnten Raume stets etwas Luft zurückgehalten wird. Die Dichte ergab sich im Mittel zu etwa 3,75, bei 16°; diese Zahl ist niedriger als die von Troost und Moissan für Zirkoniummetall angegeben, und fast halb so groß als die Dichte des kompakt kohlenstofffreien Metalls. In bezug auf das Verhalten gegen den elektrischen Strom bestätigten sich die Angaben von Berzelius, welcher fand, daß sein amorphes Zirkonium nach dem Zusammendrücken mit dem Polierstahl nicht als Zwischenglied einer hydrolytischen Kette dienen konnte. „Es (Zirkon) kann in dünne glänzende Schuppen zusammengepreßt werden, die indes wenig Zusammenhang haben, und welchem durchaus das Vermögen fehlt, als Zwischenglied in einem hydroelektrischen Apparat die Elektrizität hindurch zu lassen“ [1]). Ich untersuchte mein Präparat in Form einer gepreßten Pastille (hergestellt mit einer Pastillenpresse für Molekulargewichtsbestimmungen). Es zeigte sich, daß diese Pastille beim Anlegen von niedrigen Spannungen (12—24 Volt) vollkommen isolierte, mit 220 Volt ging höchstens $^1/_{20,000}$ Amp. hindurch. Sehr interessant ist die Tatsache, daß ein derartig gepreßtes Stück, im Hochvakuum auf ca. 1000° erhitzt, leitend wird (schon bei Spannungen von 12—24 Volt); die Pastille erhitzt sich beim Stromdurchgang in wenigen Sekunden auf Rot- und dann auf Weißglut und verbrennt schließlich unter blendender Lichterscheinung.

Die chemischen Eigenschaften des amorphen Zirkoniums lassen sich dahin zusammenfassen, daß dieser Körper schon bei gelindem Erhitzen außerordentlich leicht zu farblosem Zirkondioxyd oxydiert wird, im übrigen aber gegen verdünnte Säuren sehr beständig ist (auch konzentrierte Salpetersäure greift kaum an). Die Einwirkung von Chlor verläuft langsamer als beim metallischen Zirkonium (s. o.). Mit Schwefel und Selen vereinigt sich das amorphe Zirkonium beim Erhitzen im luftverdünnten Raum, mit ersterem unter Feuer-

[1]) Pogg. Ann. **4** [1825], 121.

erscheinung. Das Metall wurde mit 2½ Teilen Schwefel gemischt und in einer evakuierten Glasröhre erhitzt; es wurde von überschüssigem Schwefel durch Abdestillieren befreit. Eine Reinigung mit Schwefelkohlenstoff oder Zyankali ließ sich nicht durchführen. Das mit Schwefel erhaltene Produkt sieht zimtbraun aus, entsprechend den Angaben von Berzelius, der auch diese Reaktion schon untersuchte. Es ist natürlich kein reines Schwefelzirkonium, wie Berzelius annahm, sondern entweder ein Zirkonoxysulfid oder ein Gemenge von Zirkonsulfid mit Zirkonoxyd. Die erhaltenen Analysenresultate waren die folgenden:

0,1080 g gaben beim Glühen 0,093 g ZrO_2.

Daraus berechnen sich:

63,63 % Zr, 0,1193 g durch Einwirkung von Bromwasser usw. gaben 0,1218 g $BaSO_4$ und 0,1021 g ZrO_2, entsprechend 14,02 % S und 63,24 % Zr,

0,1234 g gaben nach dem Aufschließen mit Salpeter und Kaliumnatriumkarbonat 0,1187 g $BaSO_4$, entsprechend 13,21 % S.

Ein älteres Präparat enthielt 62,22 % Zr.

Dieses Schwefelzirkonium zeigte folgendes Verhalten gegen einige Reagenzien.

Beim Erhitzen an der Luft wird es zu Zirkoniumdioxyd und Schwefeldioxyd oxydiert.

Salpetersäure löst es teilweise auf unter Oxydation; die Reaktion ist ziemlich lebhaft.

Flußsäure löst dieses Schwefelzirkonium unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Aetznatronlösung löst beim Kochen etwas auf, die Flüssigkeit gibt aber keine Reaktion, weder mit Eisensulfat, noch mit Bariumchlorid.

Geschmolzenes Aetzkali liefert kein lösliches Sulfid, aber viel Sulfat.

Zyankalilösung ist anscheinend ohne Wirkung.

Die Einwirkung von Selen auf amorphes Zirkonium verläuft weniger heftig; das überschüssige Selen wird im Vakuum abdestilliert. Das Produkt sieht schwarzgrau aus; es wird von Salpetersäure in ein weißes Pulver verwandelt.

Flußsäure (40 %ige) löst fast vollkommen.

Endlich sei erwähnt, daß das amorphe Zirkonium (im Unterschied zum metallischen Zirkonium) auch beim Erhitzen Wasserstoff nicht absorbiert, wie aus folgendem Versuch zu ersehen ist:

0,4467 g (bei 180° im Vakuum getrocknet) nahmen beim Erhitzen (unter Rotgluthitze) im Wasserstoffstrom um 0,0009 g ab.

Kolloidales Zirkonium.

Dasselbe wurde beim Digerieren des amorphen Zirkoniums mit Mineralsäuren gewonnen (s. o.): die kolloidale Lösung geht stark gefärbt durch das Filter; auch beim Waschen mit reinem Wasser erhielt ich weitere Mengen kolloidaler Lösung. Wenn der Gehalt des Filterrückstandes am Kolloidstoff scheinbar erschöpft ist, kann man denselben zur Hergabe von Kolloidlösung dadurch von neuem anregen, daß man den Rückstand abermals mit einer Säure digeriert (am besten unter Turbinieren). Aehnliche Beobachtungen hat schon E. Wedekind an dem aus Zirkonoxyd und Magnesium entstehenden Hydrosol gemacht[1]). Es gelingt relativ leicht, eine säurefreie kolloide Lösung zu erhalten, wenn man das Auswaschen so lange fortsetzt, bis die abtropfende Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr zeigt und diesen Anteil besonders aufhebt. Nach einiger Zeit ist auch hier der Gehalt an kolloidem Stoff erschöpft; durch abermalige Behandlung mit verdünnter Salzsäure kann man den Prozeß, wie bei dem blauen Kolloid aus Zirkonoxyd, beliebig oft wiederholen und auf diese Weise ein größeres Quantum der kolloiden Lösung ansammeln. Die Reinigung der kolloiden Lösung erfolgt am besten durch Dialysieren in langen Pergamentschläuchen, die sehr schnell wirken.

Eigenschaften des Zirkoniumhydrosols. Das flüssige Hydrosol ist im durchfallenden Licht grauschwarz, und nur bei großen Verdünnungen durchsichtig; im auffallenden Licht ist es schwarzopaleszierend. Die Beständigkeit ist eine relativ hohe; auffallend ist vor allem, wie bei dem blauen Kolloid aus Zirkonoxyd, die relative Stabilität gegen saure Elektrolyte jeder Art; es hat sogar den Anschein, als ob verdünnte Säuren schützend auf das Kolloid wirkten, was mit der Bereitungsweise harmonieren würde. Alkalische Elektrolyte bewirken durchweg Koagulierung, das Hydrogel scheidet sich meistens sofort in schwarzen Flocken ab. Was die neutralen Elektrolyte anbetrifft, so zeigen viele keine direkte Koagulationsfähigkeit. Nach einiger Zeit tritt allerdings häufig Fällung ein, ohne daß man mit Sicherheit von einem Gel sprechen könnte, da zuweilen die zarte — nicht flockige — Fällung beim Umschütteln wieder in Lösung geht. Die Zeit, welche erforderlich ist, um diese Fällungen

[1]) Vgl. Zeitschr. f. anorg. Chem. **45** [1905], 385.

bemerkbar zu machen, ist sehr verschieden und hängt bis zu einem gewissen Grade von der Natur des betreffenden Elektrolyten ab.

Die verschiedene zeitliche Wirkung der Elektrolyte ist aus folgender Uebersicht zu ersehen:

$NaOH$ bzw. KOH: sofort.
Na_2CO_3: wenige Minuten.
Na_2HPO_4: sofort.
$NaC_2H_3O_2$: wenige Minuten.
KJ, $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, KNO_2: völlige Fällung in wenigen Minuten.
KNO_3: nur Trübung.
$KSNC$: teilweise Fällung in $^1/_2$ Stunde.
$K_4Fe(CN)_6$: sofort.
$MgSO_4$: meistens sofort.
$CaCl_2$: völlige Fällung in einer Stunde.
$Al_2(SO_4)_3$: teilweise Fällung in $^1/_2$ Stunde.
$FeCl_3$: sofort trübe, aber nach 48 Stunden nur wenig Niederschlag und klare kolloide Lösung.
$Co(NO_3)_2$: fast völlige Fällung in $^1/_2$ Stunde.
$CuSO_4$: sofortige Trübung, völlige Fällung nach 48 Stunden.
$Cu(NO_3)_2$: langsame Trübung, Fällung nach 2 Stunden.
$CuCl_2$: trüb nach 2 Stunden, Fällung nach 24 Stunden.
$CuC_4H_6O_4$: Veränderung erst nach 2 Stunden, fast völlige Fällung nach 24 Stunden.
$ZnCl_2$: teilweise Fällung in wenigen Minuten, beendet in $^1/_2$ Stunde.
$SrCrO_4$: teilweise Fällung in wenigen Minuten, beendet nach 24 Stunden.
$ZrOCl_2$: nach 3 Stunden keine Veränderung, nach 18 Tagen teilweise, nach 36 Tagen fast völlige Fällung.
$AgNO_3$: schwache Fällung in ca. 40 Minuten, teilweise in 24 Stunden, völlige nach 18 Tagen.
$CdSO_4$: teilweise Fällung in 2 Minuten, völlige in 40 Minuten.
$SnCl_2$: etwas langsamer als $ZnCl_2$.
$Ba(OH)_2$: teilweise sofort, völlig in 20 Minuten.
$BaCl_2$: fast völlige Fällung in 1 Stunde.
$Pb(C_2H_3O_2)_2$: innerhalb 2 Stunden keine Veränderung, teilweise Fällung in 24 Stunden.
$HgCl_2$: schwache Fällung in 48 Stunden.
$Hg(NO_3)_2$: wirkt nach $^1/_2$ Stunde [1]).

[1]) Die verwendete Lösung reagierte sauer.

$Th(NO_3)_4$: geringe Fällung nach 48 Stunden, erheblich nach 18 Tagen, völlig nach 36 Tagen.

$UO_2(NO_3)_2$: } sehr geringe Fällung nach 48 Stunden; nach
$UO_2(C_2H_3O_2)_2$: } 4 Wochen noch nicht völlig gefällt.

NH_3: Fällung erst nach 48 Stunden.

NH_4Cl: Trübung in 5 Minuten, völlige Fällung in 1 Stunde.

NH_4F: sofortige Fällung (schneller als mit Alkalilauge),

Ammonmolybdat: schwache Fällung nach 96 Stunden, völlig in 4 Wochen.

$(NH_4)_2C_2O_4$: schwache Fällung in 15 Minuten, völlige nach 24 Stunden.

Diese qualitativen Beobachtungen enthalten natürlich viele Unsicherheiten. Manche Unterschiede sind aber so frappant, daß an ihrem Bestehen kaum ein Zweifel sein kann. Besonders wichtig ist, daß Salze, welche durch Hydrolyse Hydroxylionen liefern (Alkalikarbonat, Alkaliazetat usw.) mehr oder minder schnelle Fällung bewirken. Im übrigen scheint eine Beziehung mit dem Atomgewicht der Kationen zu bestehen; je höher letzteres, desto geringer die Koagulationsfähigkeit des betreffenden Elektrolyten. Manche Unterschiede, wie derjenige zwischen dem Chlorid und dem Fluorid des Ammoniums, sind wiederum gar nicht zu verstehen.

Ich habe dann noch das Verhalten gegen Säuren und Halogene etwas näher studiert; hierüber mögen folgende Daten mitgeteilt werden:

Konz. H_2SO_4 (2 Vol. auf 1 Vol. kolloide Lösung): bei Zimmertemperatur keine Wirkung, beim Erhitzen zum Sieden teilweise Fällung nach 48 Stunden.

Konz. H_2SO_4 (5 Vol. auf 1 Vol. kolloide Lösung): beim Erhitzen erfolgt innerhalb 10 Minuten völliges Verschwinden des kolloiden Stoffes durch Auflösung.

Königswasser (sehr verdünnt): keine Wirkung.

H_3PO_4: keine Fällung nach 96 Stunden, auch nach 40 Tagen noch unvollständig.

H_3PO_3: schwache Fällung nach 15 Minuten, nach 24 Stunden vollständig.

CH_3COOH: keine Fällung nach 96 Stunden.

$(COOH)_2$: keine Fällung innerhalb 18 Tagen, vollständige Fällung nach 28 Tagen.

As_2O_3 (konz. Lösung): schnelle und vollständige Fällung.

Weinsäure: trüb innerhalb 15 Minuten, vollständige Fällung nach 48 Stunden.

Pikrinsäure: vollständige Fällung in 20 Minuten.
Chlorwasser: sehr geringe Trübung, nach 2 Tagen deutliche Aufhellung durch teilweise Bildung einer echten Lösung.
Bromwasser: sofortige Bildung einer dunkelbraunen Lösung.
Jod (in alkoholischer Lösung): Fällung in 48 Stunden.

Unter den Säuren bildet nur die Pikrinsäure und die arsenige Säure eine Ausnahme, da sie eine relativ schnelle und vollständige Koagulation bewirken. Es sei bemerkt, daß auch eine konzentrierte kolloide Lösung von Arsentrisulfid schnell koagulierend wirkt: ich möchte diesen Effekt aber mit Rücksicht auf das Verhalten gegen kolloides Silber (s. u.) auf die Anwesenheit von arseniger Säure zurückführen. Die reinen kolloiden Lösungen verschiedener Herstellungen zeigen bei längerem Aufbewahren einen wechselnden Grad von Beständigkeit; einige weisen nach mehr als einjähriger Dauer keine merkliche Veränderung auf, andere koagulieren nach einiger Zeit plötzlich ohne sichtbare Veranlassung, in einzelnen Fällen scheint die Luft mitzuwirken, denn es wurde gelegentlich die Fällungserscheinung bald nach dem Oeffnen der betreffenden Flasche beobachtet. Das Hydrosol des Zirkoniums ist irreversibel.

Das Verhalten der kolloiden Lösung im elektrischen Potentialgefälle entspricht durchaus demjenigen des früher beschriebenen graubraunen Kolloides (aus Zirkonoxyd): bei den Ueberführungsversuchen in einem U-förmigen Glasrohr (Elektrodenabstand: ca. 7 cm) überzog sich die Kathode nach kurzer Zeit mit einer feinen schwarzen Schicht, beim Kommutieren des Stromes wurde die Elektrode bald wieder blank; bei entsprechend stark verdünnten Lösungen konnte man das Wandern schwarzer Wölkchen zur Kathode deutlich verfolgen. Danach müßten die gelösten Teilchen selbst positiv geladen sein. Tatsächlich kann man die kolloide Zirkonlösung durch ein negatives Hydrosol, wie Kolloidsilber, zu einem gemischten Gel koagulieren.

Zu diesen Versuchen ist noch zu bemerken, daß die Stromstärke bei Verwendung von Spannungen zwischen 4 und 6 Volt nicht mehr als 0,3—0,1 Milliampere betrug, so daß eine Elektrolyse kaum bemerkbar war (die Dauer dieser Versuche betrug bis zu 17 Stunden). Mit 60 Volt Spannung gingen 7,5 Milliampere, mit 220 Volt 22 bis 40 Milliampere hindurch. Eine etwas konzentriertere — frischdialysierte — Lösung ließ bei 220 Volt nur 7,5—10 Milliampere hindurch. Die Versuche mit höheren Spannungen wurden nicht länger als auf eine halbe Stunde ausgedehnt. Die Elektrolyse war hier durch eine

deutliche Gasentwicklung kenntlich; auch trat an der Kathode teilweise Koagulation ein.

Von besonderem Interesse schien mir eine ultramikroskopische Prüfung meiner kolloiden Lösung zu sein. Herr Dr. H. Siedentopf in Jena hatte die Freundlichkeit, diese Untersuchung vorzunehmen und mir die Resultate derselben zur Verfügung zu stellen. Herrn Dr. Siedentopf möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für seine Mühewaltung aussprechen.

Das ultramikroskopische Bild der kolloiden Zirkonlösung erinnert zunächst an das des Bredigschen Platinhydrosols, jedoch sind die Zirkoniumteilchen durchschnittlich etwas heller, als die ebenfalls farblosen Platinteilchen.

Die Lösung, welche einen Zr-Gehalt von ca. 0,08—0,09 g auf 100 ccm Wasser hatte, ist bei einer Verdünnung von 1 : 10 mit 2mal destilliertem Wasser ultramikroskopisch bequem auflösbar. Die Teilchen sind sehr hell und farblos. Im Kubikmillimeter finden sich etwa 14 Millionen Teilchen, entsprechend einer durchschnittlichen Masse der Einzelteilchen von etwas weniger als 10^{-11} mg. Man findet zweierlei Sorten von Teilchen; die helleren von etwa der ersten Größenklasse bilden etwa den sechsten Teil an Zahl; die Amplitude ihrer Brownschen Bewegung beträgt bei 16° etwa 1 μ. Die lichtschwächeren von etwa der vierten Größenklasse sind merklich schneller beweglich und haben eine Amplitude von durchschnittlich etwa 6 μ. Besonders bei den hellen Teilchen erkennt man deutlich eine Abstoßungskraft, die die Teilchen voneinander entfernt, sowie sie sich durch die Brownsche Bewegung auf mehr wie 1 μ nähern.

Die kolloide Zirkoniumlösung zeigt demnach alle wesentlichen Eigenschaften der Hydrosole. Was endlich das in diesem Falle wirksame Schutzkolloid betrifft, so geht man wohl nicht in der Annahme fehl, daß hier, wie bei den Kolloiden aus Zirkonoxyd, in erster Linie Oxychlorid in Betracht kommt, das sich bei der Digestion mit Salzsäure bilden wird; hiermit würde die Koagulierung durch alkalische Agenzien gut harmonieren, da letztere das Schutzkolloid zerstören.

Von großer Wichtigkeit ist nun die Frage, ob in dem sog. Zirkoniumhydrosol wirklich eine kolloide Lösung des elementaren Zirkoniums (verunreinigt mit einer solchen aus Zirkoniumdioxyd bzw. Zirkoniumhydrat ($Zr(OH)_4$) vorliegt oder nicht. Zur Beurteilung dieses Punktes, der mit der Frage nach der chemischen Natur des amorphen Zirkoniums auf das engste zusammenhängt, ist es notwendig, die Zusammensetzung des Zirkoniumgels zu kennen.

Eigenschaften und Analyse des Zirkoniumgels.

Das Zirkoniumgel, welches zur Untersuchung kam, war sowohl durch vorsichtiges Eindampfen des dialysierten Zirkoniumhydrosols gewonnen, als auch durch spontanes Koagulieren (s. o.) der kolloiden Lösung. Die durch Eindampfen in einer glasierten Porzellanschale gewonnenen Präparate waren schwarzglänzend; im übrigen unterscheidet sich das Zirkoniumgel nicht von dem Aussehen des amorphen Zirkoniums. Eine gepreßte Pastille (aus exsikkatortrockenem Material) leitet ebensowenig den elektrischen Strom wie das amorphe Zirkonium. Für die Analyse muß das Zirkoniumgel besonders sorgfältig getrocknet werden, da es die Feuchtigkeit natürlich ebenso oder noch stärker zurückhält als das amorphe Zirkonium. Die Präparate wurden im Vakuum bei 200° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; der Wassergehalt beträgt 2,69—3,75 %. Die Analyse wurde mit Hilfe der Chlormethode (s. o.) ausgeführt.

Im Februar 1907. 0,3159 g Substanz durch Eindampfen gewonnen, gaben (nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom nach gelinder Hitze im Verbrennungsofen) einen Gewichtsverlust von 0,0085 g, entsprechend 2,69 % Wasser; 0,3074 g getrocknete Substanz gaben 0,1334 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,1980 g ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen).

Daraus berechnen sich:

1.	entweder	freies Zirkonium	32,07 %
		oxydiertes Zirkonium . . .	47,60 %
		Total	79,67 %
		Sauerstoff	16,81 %
			96,48 %
2.	oder	Zirkonmonoxyd	75,51 %
		Zirkondioxyd	20,97 %
			96,48 %

Im August 1908 lieferte eine andere Probe (durch spontane Ausflockung gewonnen) folgende Zahlen: 0,3864 g (nach dem Trocknen im Vakuum bei 200°) gaben einen Gewichtsverlust von 0,0145 g, entsprechend 3,75 % Wasser; 0,3719 g getrocknete Substanz gaben 0,1500 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,2536 g ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen).

Daraus berechnen sich:

1.	entweder	freies Zirkonium	29,81 %
		oxydiertes Zirkonium . . .	50,39 %
		Total	80,20 %
		Sauerstoff	17,79 %
			97,99 %
2.	oder	Zirkoniummonoxyd	70,17 %
		Zirkoniumdioxyd	27,82 %
			97,99 %

Das Defizit von 3,5% und 2% ist zum Teil auf einen letzten Gehalt von Wasser zurückzuführen, der bei 200° noch nicht entwich (bei noch höheren Temperaturen zu trocknen, war nicht ratsam, da im Wasserstrahlpumpenvakuum Oxydation bzw. im Hochvakuum pyrophorische Eigenschaften eintreten könnten). Außerdem könnten noch Spuren von Wasserstoff oder von Stickstoff vorhanden sein.

Die chemische Natur des amorphen Zirkoniums.

Die bisher mitgeteilten Tatsachen lassen es zweifelhaft erscheinen, ob das nach Berzelius dargestellte amorphe Zirkonium bzw. das daraus gewonnene kolloidale Zirkonium wirklich elementarer Natur (natürlich verunreinigt mit Zirkondioxyd) ist. Man muß mit der Möglichkeit rechnen, daß das amorphe Zirkonium das schon so oft gesuchte Zirkonmonoxyd (ZrO) darstellt. Trotz des reichhaltigen Tatsachenmaterials, das ich zusammengetragen habe, kann heute eine definitive Entscheidung noch nicht getroffen werden. Ich begnüge mich daher damit, die einzelnen Punkte auszuführen, welche dafür sprechen würden, daß das amorphe und kolloidale Zirkonium im wesentlichen aus ZrO besteht. Diesen Punkten sollen dann schließlich noch diejenigen Beobachtungen angereiht werden, welche sich vorläufig mit dem Vorliegen eines Monoxydes nicht vereinigen lassen.

Für die Monoxydnatur des amorphen Zirkoniums sprechen folgende Beobachtungen:

1. Die Darstellungsmethode. Zur Darstellung wurde nur sauerstofffreies Material und zwar unter Ausschluß von Luft angewandt. Es ist daher sicher, daß der Sauerstoff nur bei der Verarbeitung aus der Luft oder aus den Reinigungsmitteln bei gewöhnlicher oder relativ niedriger Temperatur stammt.

2. Die analytischen Ergebnisse entsprechen beinahe der Formel

ZrO; 15,8 % anstatt 15,0 % Sauerstoff. Den kleinen Ueberschuß kann man teilweise erklären durch die Schwierigkeit, alle Spuren von Wasser während der Entfernung des Kaliums durch Alkohol auszuschließen. Es ist sehr merkwürdig, daß die Oxydation fast gerade bis ZrO gegangen ist und nicht weiter.

3. Wenn das amorphe Zirkonium eine Mischung von $Zr + ZrO_2$ wäre, sollte es bei der Kolloidalisierung reicher an freiem Zirkonium werden, weil es sehr unwahrscheinlich ist, daß das Dioxyd in einen kolloidalen Zustand übergeht; nun hat aber das Gel eine Zusammensetzung, welche derjenigen des amorphen Zirkoniums entspricht und zwar enthält es etwas mehr Sauerstoff als 16,8 %.

4. Bei dem analytischen Prozeß mit Chlor (bzw. mit Sauerstoff) geht die Reaktion weniger heftig vor sich als bei der entsprechenden Reaktion mit metallischem Zirkonium.

5. Das spezifische Gewicht beträgt nur ca. 3,75 %, während hingegen die Dichte einer Mischung aus metallischem Zirkonium und Zirkondioxyd von ähnlicher Zusammensetzung zu 5,97 % gefunden wurde.

6. Das amorphe Zirkonium leitet den elektrischen Strom besonders schlecht, während das metallische Zirkonium ein guter Leiter ist.

Gegen die Monoxydnatur des sog. amorphen Zirkoniums wären einstweilen nur folgende Punkte ins Feld zu führen:

1. Bei der Einwirkung von Chlor könnte man die Entstehung von Zirkonoxychlorid, $ZrOCl_2$, erwarten, entsprechend der Gleichung

$$ZrO + Cl_2 = ZrOCl_2;$$

aber die Produkte der Reaktion sind stets Zirkontetrachlorid und Zirkondioxyd, gerade wie beim metallischen Zirkonium. Es ist aber möglich, daß sich aus dem angenommenen Monoxyd zunächst Oxychlorid bildet, dann aber sofort unter dem Einfluß der Reaktionstemperatur im Sinne der Gleichung

$$2\,ZrOCl_2 = ZrCl_4 + ZrO_2$$

in Tetrachlorid und Dioxyd umgewandelt wird. Hierfür würde die oben angeführte Tatsache sprechen, daß das sog. amorphe Zirkonium langsamer mit Chlor reagiert als das metallische Zirkonium. Die Umwandlung von $ZrOCl_2$ in Tetrachlorid und Dioxyd konnte leider nicht bewiesen werden, da alle Versuche, ein wasserfreies $ZrOCl_2$ darzustellen, vergeblich waren.

Mitunter erhält man beim Berzeliusprozeß aus noch nicht aufgeklärten Gründen — besonders bei der Reduktion mit Natrium —

das graue metallische Zirkonium; diese Beobachtung spricht dafür, daß letzteres primär stets entsteht und erst später mehr oder weniger leicht umgewandelt wird.

2. Nach dem Erhitzen auf ca. 1000° im Vakuum sieht das amorphe Zirkonium nicht mehr schwarz, sondern grau aus, und ist ein relativ guter Leiter des elektrischen Stroms (etwa so wie gepreßtes metallisches Zirkonium); auch ließen sich bei noch höheren Temperaturen geschmolzene metallische Stücke gewinnen, die auch eine entsprechend höhere Dichte besitzen. Die Entstehung von metallischem Zirkonium aus Monoxyd könnte indessen nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$2\,ZrO = Zr + ZrO_2.$$

Metallisches Zirkonium.

(Körniges und geschmolzenes Metall.)

Ich habe mir zunächst einige Präparate von kompaktem Zirkonium aus der Fabrik von E. de Haen in Seelze bei Hannover beschafft, um dieselben mit Hilfe der oben beschriebenen analytischen Methode zu untersuchen. Es war mir hauptsächlich darum zu tun, festzustellen, ob das de Haensche Zirkonium, das neuerdings zu einem relativ wohlfeilen Preise abgegeben wird, ein leidlich reines Material darstellt oder nicht, zumal von der Fabrik Angaben über den Reinheitsgrad der Präparate nicht zu erhalten waren. Ueber die Darstellungsweise dieses kompakten Zirkoniums konnte nur in Erfahrung gebracht werden, daß es durch einen Reduktionsprozeß mit Magnesium gewonnen und dann bei hohen Temperaturen geschmolzen wird.

Die zu verschiedenen Zeiten bezogenen Präparate unterscheiden sich in ihrem Aussehen. Das mit A bezeichnete Präparat hatte einen silberweißen Bruch, war mattglänzend und sehr luftbeständig; das Präparat B war etwas dunkler und kaum glänzend. Außerdem stand noch eine geringe Menge einer Metallprobe C zur Verfügung, die einen feinen muscheligen Bruch hatte, der aber ganz glatt aussah und schön metallisch glänzend war. Später bezogenes de Haensches Zirkonium war sehr unansehnlich und mit einer bräunlichen Schicht überzogen.

Die von mir ermittelten analytischen Daten sind die folgenden:

Präparat A.

0,5264 g Substanz gaben 0,5973 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,0834 g ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen).

Daraus berechnen sich:

Freies Zirkonium . . .	83,85%
Oxydiertes „ . . .	11,70%
Total „ . . .	95,55%
Sauerstoff	4,14%
Stickstoff	abwesend
Eisen und Magnesium .	Spuren.

Präparat B.

0,6254 g Substanz gaben 0,6251 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,1480 g ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen).

Daraus berechnen sich:

Zirkonium, freies und in Verbindung mit N	73,86%
„ oxydiertes	17,49%
„ total	91,35%
Sauerstoff	6,18%

0,2271 g Substanz gaben nach dem Lösen in Flußsäure und Ausfällen des Zirkoniums mit Ammoniak und Ammonchlorid, durch Fällen mit Natriumphosphat 0,0029 g Magnesiumpyrophosphat.

Daraus berechnen sich 0,28% Magnesium.

0,9000 g Substanz gaben nach der oben beschriebenen Methode 0,02208 g Ammoniak, entsprechend 2,02% Stickstoff.

Unter der Annahme, daß der gefundene Stickstoff als Zirkoniumnitrid, Zr_2N_3[1]), gebunden ist, berechnet sich ein Gehalt von 8,72% Zirkonium, gebunden an Stickstoff.

0,3954 g Substanz gaben durch Verbrennung in Sauerstoff 0,0013 g CO_2, entsprechend 0,089% Kohlenstoff.

0,5179 g Substanz gaben 0,0015 g CO_2, entsprechend 0,079% Kohlenstoff.

Das Gesamtresultat stellt sich dann folgendermaßen dar:

Zirkonium, freies	65,14%
„ mit N verbunden .	8,72%
„ „ O „ .	17,49%
„ total	91,35%
Sauerstoff	6,18%
Stickstoff	2,02%
Kohlenstoff	0,08%
Magnesium	0,28%
Eisen	Spuren.
	99,91%

[1]) Vgl. E. Wedekind, Zeitschr. f. anorg. Chem. **45** [1905], 385.

Präparat C (blankes von de Haen).

0,2671 g Substanz gaben durch Lösen in Flußsäure und Fällen mit Ammoniak usw. 0,3274 g ZrO_2, entsprechend 90,55% total Zirkonium.

Von Präparat C wurde nur der Gesamtzirkoniumgehalt durch Ueberführen in ZrO_2 ermittelt.

Das de Haensche Zirkonium (besonders Präparat A mit einem Gesamtzirkoniumgehalt von 95,55%) ist also bereits ziemlich rein. Namentlich ist hervorzuheben, daß Aluminium und Kohlenstoff, welche die Hauptverunreinigung in den Präparaten von Moissan und Troost bildeten, nicht bzw. nur in Spuren vorhanden sind. Magnesium ist auch nur in sehr geringen Mengen anwesend. Das Präparat A ist nur durch eine gewisse Quantität seines eigenen Oxydes verunreinigt.

Zwei weitere Proben von geschmolzenem Zirkonium (D und E) wurden mir von Prof. Wedekind zur Verfügung gestellt; beide waren in dem elektrischen Vakuumofen der Firma Siemens u. Halske in Berlin geschmolzen (der Schmelzprozeß wurde mehrfach wiederholt, wobei eine erhebliche Menge Asche zurückblieb). Das pulverförmige Material, das zum Schmelzen gedient hatte, war nach dem Berzelius- bzw. Winklerprozeß dargestellt; daher war auch der Reinheitsgrad der geschmolzenen Stücke, welche einen matten Bruch zeigten, auch nur ein geringer. Die analytischen Daten waren die folgenden:

Präparat D (bei Siemens u. Halske geschmolzen).

0,5605 g Substanz gaben 0,4801 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,1927 g ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen). — Daraus berechnen sich:

Zirkonium, freies und in Verbindung mit N	63,28%
„ oxydiertes	25,40%
„ total	88,68%
Sauerstoff	8,97%

0,3530 g Substanz gaben nach der oben beschriebenen Methode 0,006627 g Ammoniak, entsprechend 1,546% Stickstoff.

Bei Annahme der Formel Zr_3N_3 für das vorhandene Nitrid berechnen sich dann 6,67% an Stickstoff gebundenes Zirkonium.

Zusammenstellung:

Zirkonium, freies	56,61%
„ mit N verbunden .	6,67%
„ „ O „ .	25,40%
„ total	88,68%
Sauerstoff	8,97%
Stickstoff	1,55%
Eisen	Spur.
	99,20%

Präparat E. (Das zum Umschmelzen gelangte Material war durch Einwirkung von Magnesium auf Zirkoniumkaliumfluorid und Entfernen des Magnesiumfluorid auf chemischem Wege dargestellt.) (Aeltere Probe bei Siemens u. Halske geschmolzen.)

0,4666 g Substanz gaben 0,1577 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,3390 g ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen).

Daraus berechnen sich:

Zirkonium, freies und in Verbindung mit N	24,98%
„ oxydiertes	53,68%
„ total	78,66%
Sauerstoff	18,95%
Stickstoff	viel.

Neuerdings konnte ich dann noch verschiedene Proben von Zirkonium untersuchen, die von Prof. Wedekind nach einem neuen Verfahren aus Zirkoniumdioxyd und Calcium dargestellt waren. Diese Methode beruht auf dem Erhitzen eines innigen Gemenges von Zirkondioxyd und feinen Calciumspänen im Hochvakuum, Entfernen des überschüssigen Calciummetalles sowie des gebildeten Calciumoxyds mit verdünnter Essigsäure, Waschen, Trocknen und Entgasen im Hochvakuum bei ca. 300°.

Analysiert wurden sowohl das körnige graue Metall als auch die daraus durch Schmelzen im Vakuum erhaltenen, zum Teil kompakten Stücke. Letztere hatten ein grau-metallisches Aussehen und zeigten nach dem Schleifen schön glänzende Flächen. Die nach der Calciummethode dargestellten Präparate hatten den höchsten Gehalt an freiem Zirkonium von sämtlichen Proben, die ich im Lauf der Arbeit untersucht habe.

Die Präparate enthalten, abgesehen von wenigen Prozenten Sauerstoff, nur Spuren von Calcium, Eisen und Stickstoff.

Präparat F. Zirkonium aus Calcium (pulverförmig).

0,4431 g Substanz gaben 0,5272 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,0512 g ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen).

Daraus berechnen sich:

Zirkonium, freies	87,92%
„ oxydiertes . . .	8,54%
„ total	96,46%
Sauerstoff	3,02%

Eisen und Calcium waren nur in sehr geringen Mengen vorhanden.

Präparat G. Geschmolzenes Zirkonium aus Zirkondioxyd und Calcium. (Dieses Material war durch Erhitzen des pulverigen Metalls in einem völlig evakuierten Porzellanrohr im Kryptolofen dargestellt.)

a) 0,5247 g Substanz gaben

0,6685 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$),
0,0159 g ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen),
0,0030 g Fe_2O_3,
0,0005 g CaO.

b) 0,4169 g Substanz gaben

0,5281 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$),
0,0161 g ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen).

Daraus berechnen sich:

	a)	b)
Zirkonium, freies und mit N verbunden	94,14%	93,61%
„ oxydiertes	2,24%	2,85%
„ total	96,38%	96,46%
Sauerstoff	0,79%	1,01%
Eisen	0,40%	—
Calcium	0,07%	—

0,5893 g Substanz gaben nach der oben beschriebenen Methode 0,002062 g Ammoniak, entsprechend 0,288% Stickstoff, woraus sich bei Annahme des Nitrides Zr_2N_3 1,24% an Stickstoff gebundenes Zirkonium berechnen.

Uebersicht der Analysenergebnisse im Mittel:

Zirkonium, freies	92,64%
„ mit N verbunden .	1,24%
„ „ O „ .	2,55%
„ total	96,43%
Sauerstoff	0,90%
Stickstoff	0,29%
Eisen	0,40%
Calcium	0,07%
	98,09%

Das Defizit gegen 100% ist wahrscheinlich durch Silicium hervorgerufen, welches sich an der Oberfläche des kompakten Stückes befand und aus der Porzellanwand des Heizrohres stammen kann (Silicium ging beim Aufschließen mit Chlor verloren).

Die nach dem Calciumverfahren dargestellten Präparate sind somit die reinsten, die man bisher hat gewinnen können, und es ist zu hoffen, daß weitere Versuche — namentlich ein noch vollkommeneres Durchschmelzen im Vakuum — zu einem 99—100%igen Material führen werden.

Bevor ich die von mir ermittelten physikalischen Konstanten mitteile, sei ein kurzer Ueberblick über die chemischen Eigenschaften des metallischen Zirkoniums gegeben.

Das metallische Zirkonium ist sehr luftbeständig, auch in pulverigem Zustande; das kompakte Metall kann auch — im Reagenzglas — ziemlich hoch erhitzt werden, ohne daß es verbrennt: schüttet man die erhitzten Stückchen aus dem Reagenzglas heraus, so verbrennen dieselben unter glänzender Feuererscheinung. Das ungeschmolzene Material verbrennt beim Erhitzen im Reagenzglas ziemlich lebhaft, aber ohne Verpuffen (Unterschied von amorphem Zirkonium); ein Teil des Materials erweist sich hierbei als widerstandsfähiger, da es zunächst noch grau bleibt[1]). Sehr merkwürdig ist die Tatsache, daß alle Zirkoniumpräparate (auch amorphes Zirkonium), soweit sie nicht geschmolzen oder frisch bei hohen Temperaturen entgast sind, bei starkem Erhitzen Ammoniak entwickeln (angefeuchtetes Kurkumapapier färbt sich allmählich immer stärker braun)[2]).

Bei längerem Erwärmen auf Temperaturen von 100—200° tritt eine langsame Gewichtszunahme ein, und zwar wird zunächst Stickstoff angenommen, der dann durch Sauerstoff verdrängt wird; ein Präparat, das ca. 10 Tage bis auf eine Temperatur von 270° erwärmt war, ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1874 g Substanz gaben nach Trocknen im Vakuum bei 200° einen Gewichtsverlust von 0,0012 g, entsprechend 0,64% Wasser.

0,1862 g getrocknete Substanz gaben 0,0468 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$), 0,1517 g ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen).

Daraus berechnen sich:

Zirkonium, freies . . .	18,57%
„ oxydiertes . .	60,20%
„ total . . .	78,77%
Sauerstoff	21,26%
	100,03%

[1]) Wahrscheinlich verbrennt das feinere Material zuerst.

[2]) Hier nützt das Erhitzen im Vakuum auf ca. 1000° nichts, die Präparate bleiben N-haltig.

Gegen Wasser ist das metallische — auch das pulverige — Zirkonium sehr beständig; nach mindestens zwölfstündigem Erwärmen auf ca. 70° (in einer Platinschale) war keine merkliche Aenderung des Aussehens eingetreten; die Gewichtszunahme war nur ganz minimal.

Das Verhalten des metallischen Zirkoniums gegen andere Elemente, sowie gegen verschiedene Reagenzien ist aus folgender Zusammenstellung zu ersehen:

Wasserstoff: Daß Zirkonium Wasserstoff absorbiert, ist durch folgende Versuche gezeigt worden, in jedem Fall wurde das Metall nur ein paar Minuten im Wasserstoffstrom ziemlich stark, aber doch unter Rotgluthitze erhitzt.

Präparat A.

0,5264 g nahmen um 0,0078 g zu.

Präparat D.

a) 0,5644 g nahmen um 0,0039 g zu.
b) 0,5419 g „ „ 0,0022 g „

b bei niedrigerer Temperatur als a.

Chlor (vgl. den Abschnitt analytischer Untersuchung des Zirkonums).

Brom verhält sich wie Chlor.

Jod reagiert mit Feuererscheinung, aber weniger heftig als bei Chlor.

Ammoniak: Beim Ueberleiten von Ammoniak über pulverförmiges Zirkonium bei schwacher Rotglut verwandelt sich letzteres in ein graugrünliches Pulver, das mit Wasser kein Ammoniak abgibt, wohl aber beim Erhitzen auf der Bunsenflamme.

Schwefel: Ein inniges Gemisch von metallischem Zirkonium (Präparat B) und Schwefel verbindet sich beim Erhitzen auf der Bunsenflamme (im Vakuum) in ähnlicher Weise wie amorphes Zirkonium und Schwefel, nur ist die Reaktion heftiger und mit stärkerer Feuererscheinung verbunden.

Das Produkt ergab bei der Analyse die folgenden Ergebnisse:

0,4937 g Substanz wurden bei Rotgluthitze im Wasserstoffstrom erhitzt. Etwas Schwefel sammelt sich im kälteren Teil des Rohres an. Gewicht der Substanz nach dieser Operation 0,4896 g.

Dann wurde die Substanz im Chlorstrom gelinde erhitzt; die Reaktion verlief heftig und unter Feuererscheinung. Das Sublimat von Zirkoniumtetrachlorid sah feucht aus, zweifellos infolge des Vorhandenseins von Schwefelchlorid.

Ich erhielt 0,4529 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$),
0,0545 g ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen).

Daraus berechnen sich:

Zirkonium mit S und N verbunden . .	67,79%
„ oxydiertes	8,16%
„ total	75,95%
Sauerstoff	2,88%

0,1257 g Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Salpeter und Kaliumnatriumkarbonat usw. 0,149 g $BaSO_4$, entsprechend 16,35% S. Magnesium und Stickstoff sind ebenfalls anwesend.

Wenn man den Gehalt des Ausgangsmaterials an diesen Elementen auf das daraus dargestellte Schwefelzirkonium überträgt, so wäre folgende Zusammensetzung zu erwarten:

Zirkonium		75,95%
Sauerstoff	$6{,}18 \times \frac{75{,}95}{91{,}35} =$	5,14%
Schwefel		16,35%
Stickstoff .	$2{,}02 \times \frac{75{,}95}{91{,}35} =$	1,68%
Magnesium	$0{,}28 \times \frac{75{,}95}{91{,}35} =$	0,23%
		99,35%

Der Unterschied zwischen der berechneten und der gefundenen Menge Sauerstoff ließe sich erklären durch einige anderweitige Beobachtungen, wonach Oxyde mit Schwefel in Chlorstrom erhitzt, flüchtige Chloride geben.

Phosphor (roter) gibt beim Erhitzen im Vakuum mit etwas Feuererscheinung ein fast schwarzes Pulver, das keine Neigung zu verbrennen, außer einem gelinden Glühen, zeigt, und nicht von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure angegriffen wird (vgl. Gewecke, Ann. d. Chem. 361 [1908], 79).

Eisen: Mit Eisen scheint sich Zirkonium nur sehr schwer zu legieren, was mit Rücksicht auf das entgegengesetzte Verhalten der nahestehenden Elemente Titan und Silicium (Ferrotitan bzw. Ferrosilicium) sehr auffallend ist. Durch Erhitzen von Zirkonium mit flüssigem schwedischen Eisen im Vakuum wurde ein Ferrozirkonium erhalten, das ca. 1% Zirkonium enthielt. Die Analyse führte zu folgenden Ergebnissen:

0,3571 g Substanz in einem Klumpen gaben beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0007 g einen ganz weißen Rückstand von Zirkondioxyd im Schiffchen und ein Sublimat von Eisenchlorid und Zirkontetrachlorid. Das Sublimat gab 0,5047 g Fe_2O_3 und 0,0059 g ZrO_2 [1]).

Verdünnte Säuren wirken nicht merklich ein.

Flußsäure löst metallisches Zirkonium sofort, auch in sehr großer Verdünnung.

Konzentrierte Säuren:

Salzsäure greift auch beim Kochen sehr wenig an.

Salpetersäure wirkt nicht ein, auch nicht beim Erhitzen.

Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen tritt langsame Lösung ein unter Entwicklung von SO_2. Bei schnellem Erhitzen wird die Reaktion mitunter sehr heftig; es empfiehlt sich daher, beim Aufschließen mit Schwefelsäure der Säure etwas Wasser zuzusetzen.

Königswasser wirkt nicht ein, ebensowenig Kaliumchlorat und Salzsäure.

Flüssige Alkalien wirken nicht ein, auch in der Wärme nicht. Geschmolzenes Alkali bewirkt einen teilweisen Aufschluß; es bleiben immer ziemlich viel graue Partien unverändert.

Aetzkali und Salpeter wirken unter Feuererscheinung ein und alles Zirkonium wird in der Schmelze zu einem grünlichen Produkt aufgeschlossen.

Salpeter. Mit Salpeter in einem Mörser gerieben, gibt Zirkonium kleine Funken, aber keine Neigung zu Explosion. Wenn eine solche Mischung erhitzt wird, ist die Reaktion sehr heftig, aber gar nicht explosiv; aber wenn sie in eine Flamme geworfen wird, verbrennt sie sehr heftig.

Gemische von Zirkonium mit gewissen Metalloxyden explodieren mehr oder weniger stark, z. B. mit Mennige bzw. Kupferoxyd; ersteres liefert dabei einen Bleispiegel.

Mit Chromoxyd (Cr_2O_3) im Vakuum erhitzt, gibt es keine Reaktion.

---

[1]) Das Eisen und Zirkonium wurde auf folgende Weise getrennt: Die Lösung wurde mit 3,3 g Weinsäure versetzt und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt; durch Zusatz von einem geringen Ueberschuß von Ammoniak wird das Eisen niedergeschlagen. Das Zirkonium wurde durch Eindampfen gewonnen und darauf eine Korrektur mittels eines blinden Versuches angebracht.

Physikalische Eigenschaften des metallischen Zirkoniums.

1. Dichte.

Die Ermittlung der Dichte des metallischen Zirkoniums war von besonderem Interesse, weil die bisherigen Angaben aus den in der Einleitung angeführten Gründen sehr zweifelhaft erscheinen.

Ich habe folgende Daten für die Dichte der einzelnen von mir untersuchten Zirkoniumvarietäten ermittelt:

Zirkonium		Dichte	Temperatur
pulverförmig	(F)	5,95	22°
geschmolzenes	(A)	6,485	13,5°
„	(B)	6,406	ca. 20°
„	(D)	6,853	14°
„	(G)	6,28	11°

Daraus ergibt sich zunächst, daß das pulverige und kompakte Zirkonium sich in bezug auf die Dichtigkeit nicht wesentlich unterscheiden. Als Dichte des kompakten Zirkoniums wird man 6,39 anzunehmen haben, denn das Präparat D hat wegen seines geringen Reinheitsgrades auszuscheiden; es ist das Mittel zu nehmen aus den Zahlen für A (6,485), B (6,406) und G (6,28). Die Dichte des absolut reinen Zirkoniums wird voraussichtlich nicht allzusehr von der Zahl 6,39 abweichen. Diese Dichte paßt auch in die von mir konstruierten — weiter unten zu beschreibenden Atomvolumenkurven u. a. — Linien. Das Atomvolumen des Zirkoniums würde danach betragen 14,18.

2. Spezifische Wärme des kompakten Zirkoniums.

Es war von besonderer Wichtigkeit, die spezifische Wärme bzw. Atomwärme des metallischen Zirkoniums mit den mir zur Verfügung stehenden kompakten Stücken Zirkonium zu ermitteln. Die spezifische Wärme des Zirkoniums ist zwar schon vor 36 Jahren in Bunsens Laboratorium in Heidelberg von Mixter und Dana[1]) bestimmt worden; das benutzte Material war aber eine Verbindung von Zirkonium mit Aluminium, welche obendrein noch durch eine erhebliche Menge von Silicium bzw. Silicid verunreinigt war (den mitgeteilten

[1]) Annalen der Chemie **169** [1873], 388.

Analysen zufolge war das sog. kristallisierte Zirkonium[1]) folgendermaßen zusammengesetzt: Zr 54,53%, Al 40,36%, Si 5,44%)[2]).

Ich habe die spezifische Wärme des kompakten Zirkoniums mit Bunsens Eiskalorimeter bestimmt. Das Kalorimeter selbst war von einem leeren Glaszylinder umgeben, so daß ein Luftmantel zwischen Kalorimeter und Eishülle vorhanden war. Das Eis stand auf einem Drahtnetz und das unterliegende Wasser (geschmolzenes Eis) wurde gelegentlich durch ein Rohr entfernt (s. Fig. 5). Der ganze Apparat war an einem Stativ befestigt, so daß derselbe bequem an die Heizvorrichtung herangebracht werden konnte. Das Metall wurde in einem besonders weiten Mittelrohr eines modifizierten Liebigschen Kühlers auf 100° erhitzt, durch dessen Mantel ein schneller Wasserdampfstrom hindurchging. Die kleinen Metallstücke wurden dicht neben der Thermometerkugel mittels eines Seidenfadens aufgehängt. Dieser Faden ging durch ein Loch des Korks, welcher zugleich als Träger des Thermometers auf das Heizrohr aufgesetzt war. Nach einer Stunde wurde der Faden[3]) durchschnitten, um das Metall in das im letzten Augenblick herangebrachte Kalorimeter fallen zu lassen, worauf letzteres wieder entfernt wurde. Der Apparat arbeitete durchaus befriedigend und gleichmäßig. Zu bemerken ist noch, daß vor und nach jedem Versuch das Quecksilber ganz ruhig stand, und daß selbst die kleinsten Stücke des Metalls mindestens 40 Minuten auf 100° erhitzt wurden. Die Quecksilberstellungen wurden mit Zirkel und Maßstab von einem festen Punkt auf dem Indexrohr bestimmt. Um mich mit dem Apparat einzuarbeiten, bestimmte ich zunächst die spezifischen Wärmen von reinem Silber (in Würfeln) und von reinem Zink (granuliert und in Zylindern) und erhielt folgende Resultate:

Silber im Mittel 0,05658 bzw. in einer späteren Versuchsreihe 0,0556 (nach Literaturangaben früher gefunden 0,0559).

Zink (granuliert) im Mittel 0,08994,

„ (Zylinder) „ „ 0,08919 bzw. später 0,09358 (nach Bunsen 0,0935).

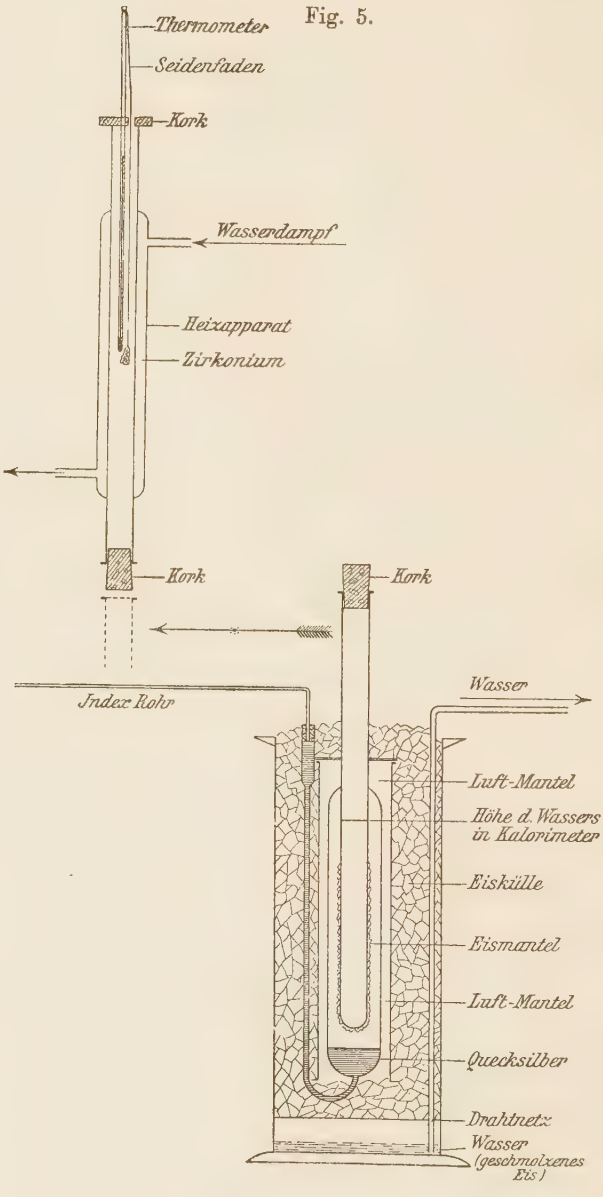
---

[1]) Dieses Zirkonium wird also im wesentlichen mit dem in der Einleitung kristallisierten $ZrAl_2$ identisch gewesen sein; es bildete „quadratgroße metallglänzende Blätter".

[2]) Vgl. auch Rudorff, „Periodisches System".

[3]) Dieser Faden war so dünn, daß der Rest in dem oberen Teil des Apparates hängen blieb, also nicht in das eigentliche Kalorimeter mit hineinfiel. Nach beendetem Versuch konnte das Metall sofort wieder herausgezogen werden.

Fig. 5.


Thermometer
Seidenfaden
Kork
Wasserdampf
Heizapparat
Zirkonium
Kork
Kork
Index Rohr
Wasser
Luft-Mantel
Höhe d. Wassers in Kalorimeter
Eiskülle
Eismantel
Luft-Mantel
Quecksilber
Drahtnetz
Wasser (geschmolzenes Eis)

Die mit den verschiedenen Zirkoniumproben erhaltenen Zahlen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Zirkonium.

Präparat A.

	a	b	c	d
Gewicht der Substanz	1,7210 g	1,7210 g	1,7210 g	1,7210 g
Erhitzungstemperatur	100°	100°	100°	99,7°
Dauer der Versuche	10′	10′	10′	10′
Stellung des Hg-Fadens vor dem Versuch	1,14 Zoll	1,28 Zoll	1,16 Zoll	0,75 Zoll
Stellung des Hg-Fadens nach dem Versuch	4,79 „	5,36 „	4,93 „	4,84 „
Bewegung des Hg-Fadens während des Versuchs	3,65 „	4,08 „	3,77 „	4,09 „
Bewegung des Hg-Fadens, die 17,63 Kalorien entspricht	5,08 „	5,08 „	5,08 „	5,08 „
Spezifische Wärme	0,07360	0,08228	0,07602	0,08271

Mittel der spezifischen Wärme von a und c . . . 0,07481
„ „ „ „ „ b „ d . . . 0,08250

Präparat B.

	Kleine Probe		Große Probe	
	a	b	c	d
Gewicht der Substanz	1,9573 g	1,9573 g	3,8043 g	3,8043 g
Erhitzungstemperatur	100°	100°	100°	99,7°
Dauer des Versuchs	10′	15′	10′	15′
Stellung des Hg-Fadens vor dem Versuch	1,61 Zoll	1,21 Zoll	Gewicht von bewegtem Hg	
Stellung des Hg-Fadens nach dem Versuch	6,88 „	6,44 „	0,5474 g bei 3°	0,5267 g bei 3°
Bewegung des Hg-Fadens während des Versuchs	5,27 „	5,23 „	—	—
Bewegung des Hg-Fadens, die 17,63 Kalorien entspricht	5,09 „	5,09 „	—	—
Spezifische Wärme	0,09324	0,09281	0,09412	0,09084

Mittel der spezifischen Wärme von a und b . . . 0,09302
„ „ „ „ „ c „ d . . . 0,09248

Präparat D.

	a	b	c
Gewicht der Substanz	1,7488 g	1,7488 g	1,7488 g
Erhitzungstemperatur	100°	100°	99,7°
Dauer des Versuchs	10′	10′	10′
Stellung des Hg-Fadens vor dem Versuch	1,96 Zoll	1,03 Zoll	1,05 Zoll
Stellung des Hg-Fadens nach dem Versuch	6,40 „	5,50 „	5,51 „
Bewegung des Hg-Fadens während des Versuchs	4,44 „	4,47 „	4,46 „
Bewegung des Hg-Fadens, die 17,63 Kalorien entspricht	5,09 „	5,09 „	5,09 „
Spezifische Wärme	0,08794	0,08853	0,08859
Mittel der spezifischen Wärme		0,08835	

Präparat G.

	a	b
Gewicht der Substanz	1,3014 g	1,3014 g
Erhitzungstemperatur	99,3°	100°
Dauer des Versuchs	10′	10′
Stellung des Hg-Fadens vor dem Versuch	1,12 Zoll	2,17 Zoll
Stellung des Hg-Fadens nach dem Versuch	3,78 „	4,85 „
Bewegung des Hg-Fadens während des Versuchs	2,66 „	2,68 „
Bewegung des Hg-Fadens, die 17,63 Kalorien entspricht	5,08 „	5,08 „
Spezifische Wärme	0,07145	0,07147
Mittel der spezifischen Wärme	0,07146	

Unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmen der als Verunreinigungen vorhandenen Elemente und der Analysenergebnisse der einzelnen Präparate berechnen sich folgende Zahlen:

Präparat A hat die Zusammensetzung Zr, 95,55 % + O, 4,14 % = 99,69 %, oder, korrigiert mit dem Faktor 100/99,69 bis 100 %, Zr = 95,84 % + O = 4,16 %.

a) Spezifische Wärme der Probe × 100	= 7,481
„ „ des Sauerstoffes, 0,25 × 4,16	= 1,040
„ „ des Zirkoniums × 95,84	= 6.441
„ „ des Zirkoniums	= 0,0672

b) Spezifische Wärme der Probe × 100			= 8,250
„ „ des Sauerstoffes, 0,25 × 4,16			= 1,040
„ „ des Zirkoniums × 95,84			= 7,210
„ „ des Zirkoniums			= 0,0752

Präparat B hat die Zusammensetzung Zr (91,35 %, oder, korrigiert mit dem Faktor 100/99,91 bis 100 %) 91,44 % + O, 6,18 % + N, 2,02 % + C, 0,08 % + Mg, 0,28 %.

Spezifische Wärme der Probe × 100			= 9,302
„ „ des Sauerstoffes, 0,25 × 6,18	= 1,545		
„ „ des Stickstoffes, 0,457 × 2,02	= 0,923		
„ „ des Kohlenstoffes, 0,238 × 0,08	= 0,019		
„ „ des Magnesiums, 0,28 × 0,245	= 0,068		2,555
„ „ des Zirkoniums × 91,44			= 6,747
„ „ des Zirkoniums			= 0,0738

Bei den anderen Versuchen mit einem zweiten Stück beträgt die spezifische Wärme von Zirkonium 0,0732, Mittel von 0,0738 und 0,0732 = 0,0735.

Präparat D hat die Zusammensetzung Zr, 88,68 % + O, 8,97 % + N, 1,55 %, oder, korrigiert mit dem Faktor 100/99,2 bis 100 %, Zr, 89,40 % + O, 9,04 % + N, 1,56 %.

Spezifische Wärme der Probe × 100			= 8,835
„ „ des Sauerstoffes, 0,25 × 9,04	= 2,260		
„ „ des Stickstoffes, 0,457 × 1,56	= 0,713		2,973
„ „ des Zirkoniums × 89,40			= 5,862
„ „ des Zirkoniums			= 0,0656

Präparat G (aus ZrO_2 und Ca) hat die Zusammensetzung Zr, 96,43 % + O, 0,90 % + N, 0,29 % + Fe, 0,40 % + Ca, 0,07 %, oder, korrigiert mit dem Faktor 100/98,09 bis 100 %, Zr, 98,30 % + O, 0,92 % + N, 0,30 % + Fe, 0,41 % + Ca, 0,07 %.

Spezifische Wärme der Probe × 100			= 7,146
„ „ des Sauerstoffes, 0,25 × 0,92	= 0,230		
„ „ des Stickstoffes, 0,457 × 0,30	= 0,137		
„ „ des Eisens, 0,1138 × 0,41	= 0,047		
„ „ des Calciums, 0,180 × 0,07	= 0,013		0,427
„ „ des Zirkoniums × 98,30			= 6,719
„ „ des Zirkoniums			= 0,0683

Mittel von A (a und c), D und G . . . . = 0,0670
„ „ A (b und d), B . . . . . = 0,0743

Daraus berechnen sich die Atomwärmen 6,07 und 6,73.

Man erhält also zwei verschiedene Zahlen für die spezifische Wärme des Zirkoniums, 0,0670 und 0,0743, und dementsprechend zwei Zahlen für die Atomwärme, 6,07 und 6,73. Das Mittel ergibt 6,4; also die mittlere Atomwärme der Elemente, welche dem Dulong-Petitschen Gesetz gehorchen. Es ist sehr bemerkenswert, daß das Zirkonium, welches dem Silicium im periodischen System so nahe steht, im Gegensatz zu diesem und auch zum Titan eine normale Atomwärme hat. In bezug auf die merkwürdige Tatsache, daß zwei Zahlen für die spezifische Wärme erhalten wurden, ist noch folgendes zu bemerken: Zwei Versuche bei jedem von zwei Stück des Präparates B gaben nur eine Zahl, auch drei Versuche bei Präparat D und zwei bei Präparat G gaben nur eine Zahl, aber von vier Versuchen bei Präparat A waren zwei Resultate eben dieselben wie bei B und zwei wie bei D und G. Bei A gab die Ordnung der Versuche die Zahlen 0,0736, 0,0823 und 0,0760 an einem Tage — es lagen drei Stunden zwischen aufeinanderfolgenden Versuchen — und nach acht Tagen 0,0827. Eine Erklärung für diese Unterschiede läßt sich zurzeit nicht finden. Am besten läßt man Präparat A wegen der schwankenden Werte und Präparat D wegen seines geringen Reinheitsgrades ausscheiden; es ergibt sich dann aus meinen Zahlen die Atomwärme des Zirkoniums zu 6,19 bezw. 6,66.

3. Leitfähigkeit.

Das pulverige Metall — zu Pastillen gepreßt — ist ein Leiter des elektrischen Stroms: beim Anlegen von Spannungen von 12 bis 24 Volt gehen 2—3 Ampère durch den gepreßten Zylinder hindurch; derselbe erhitzt sich dabei ziemlich schnell auf Rotglut und verbrennt oberflächlich unter blendender Lichterscheinung zu Zirkonoxyd.

Das kompakte Metall ist anscheinend ein sehr guter Leiter des Stroms; ein kleiner Zylinder von 0,8 ccm Höhe und 1,1 ccm im Querschnittdurchmesser zeigte in der Wheatstoneschen Brückenanordnung ungefähr denselben Widerstand wie ein gleich großer Messingzylinder. Der spezifische Widerstand müßte an einem größeren Stück, als mir bisher zur Verfügung stand, mit Hilfe eines Differentialgalvanometers[1]) bestimmt werden.

Verwendet man ein blank geschliffenes Stück Zirkoniummetall als Anode bei der Elektrolyse von verdünnter Salzsäure, wobei ein Platinstab als Kathode dient, so beobachtet man Passivitätserschei-

[1]) Vgl. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, 9. Aufl., S. 389.

nungen: die Stromstärke geht ziemlich schnell zurück, indem sich das Metall mit einer schlecht leitenden Oxydschicht überzieht, welche es matt und etwas irisierend erscheinen läßt.

Ueber die Geschwindigkeit des Intensitätsrückganges machte ich folgende Beobachtungen:

Elektrolyt = verdünnte Schwefelsäure.

Zeit in Minuten	Ampère	Zeit in Minuten	Ampère
0	0,4	0	0,22
1,5	0,35	2,5	0,19
3	0,3	11	0,16
9	0.25	22	0,14
24	0,2		

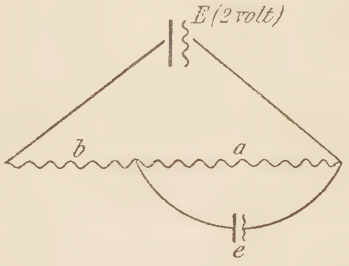
In 24 Minuten ging somit die Stromstärke auf die Hälfte zurück.

4. Stellung des Zirkoniums in der Spannungsreihe.

Diese Versuche hatten nur eine orientierende Bedeutung, da ich nicht in der Lage war, genaue elektromotorische Kräfte — etwa gegen eine Wasserstoffelektrode — zu bestimmen.

Ich ermittelte die Spannungen des Zirkoniums gegenüber einer Reihe von bekannten Metallen in verdünnter Salzsäure nach der Kompensationsmethode; als Nullinstrument diente dabei ein Paschensches Galvanoskop (vgl. Fig. 6).

Fig. 6.



$$e = E \frac{a}{a + b}.$$

Es zeigte sich dabei zunächst, daß man einigermaßen zuverlässige Werte nur erhält, wenn man frisch abgeschliffenes Zirkoniummetall verwendet; nimmt man nämlich ein rohes kompaktes Stück, welches an der Oberfläche einer Oxyd- und Nitridhaut und vielleicht auch noch Verunreinigungen aus dem Porzellanrohr enthält, so erweist es sich als soviel unedler als das geschliffene Metall, daß man aus zwei solchen Stücken eine Kette mit einer ungefähren E. M. K. von 0,148 Volt herstellen kann.

Die Ergebnisse mit anderen Metallen sind aus folgender Uebersicht zu entnehmen:

$\overleftarrow{\text{Pt}-\text{HCl}-\text{Zr}}$
$a = 290$
$b = 1000$ E.M.K. = 0,44 Volt.

$\overleftarrow{\text{Pt}-\text{HCl}-\text{Ag}}$
$a = 290$
$b = 1000$ E.M.K. = 0,44 Volt.

$\overrightarrow{\text{Ag}-\text{HCl}-\text{Zr}}$
$a = 16$
$b = 1000$ E.M.K. = 0,03 Volt.

$\overrightarrow{\text{Ni}-\text{HCl}-\text{Zr}}$
$a = 65$
$b = 1000$ E.M.K. = 122 Volt.

Zr (mit unreiner Oberfläche) $\overrightarrow{-\text{HCl}-\text{Zr}}$ (blank)
$a = 80$
$b = 1000$ E.M.K. = 0,148 Volt.

Daraus ergibt sich, daß das blanke Zirkonium in der Spannungsreihe zwischen Platin und Silber steht, und zwar unmittelbar vor dem Silber; es verhält sich also elektrochemisch, wie das von v. Bolton untersuchte Tantalmetall, welches ebenfalls zwischen Platin und Silber steht, und zwar näher zu letzterem.

Die ersten Glieder der Spannungsreihe würden sich also jetzt folgendermaßen ordnen:

Au, Pt, Pd, Ta, Zr, Ag, Hg, Cu usw.

Es ist jedenfalls von großem Interesse, daß einige Metalle der seltenen Erdmetalle zu den Edelmetallen gehören.

5. Härte.

Die Härte würde nach der gewöhnlichen mineralogischen Methode bestimmt mit den folgenden Ergebnissen:

Ein Stück von Präparat				A	ca. 6,5
„	„	„	„	B	„ 6,7
„	„	„	„	D	„ 6,9

IV. Die Dichte bzw. das Atomvolumen des Zirkoniums im Lichte des periodischen Systems.

Wie oben erwähnt, habe ich bei kompaktem Zirkonium Dichten von 6,48, 6,40, 6,85, 6,28, und bei dem pulverförmigen Metall (mit Calcium dargestellt) eine solche von 5,95 gefunden. Keine Probe ist ganz rein, aber die hauptsächliche Unreinheit besteht aus Zirkondioxyd, das eine Dichte von nur ca. 5,5 besitzt, und daher ist die Dichte des Metalls höher als die des Oxyds.

Die Differenz zwischen meinen Beobachtungen und denjenigen anderer Forscher ist so groß, daß sich die Notwendigkeit ergibt, in eine theoretische Diskussion der Wahrscheinlichkeit des höheren Wertes (von mir zu 6,39 angenommen, s. o.) einzutreten. Troost hat 4,15[1]), Moissan 4,25[2]) und Stephan Meyer 4,08[3]) für das kristallisierte Metall gefunden. Ich habe schon über die Reinheit dieser Präparate gesprochen. Die von Troost gefundene Zahl ist im allgemeinen angenommen; Troost sagt über seine Dichtezahl folgendes: „La densité du Zirconium cristallisé est 4,15, elle est sensiblement égale à celle de la zircone. On sait que le silicium cristallisé à de même une densité égale à celle de la silice.“ Es ist merkwürdig, daß er die Dichte des Zirkoniums auch für diejenige des Oxyds hielt. Die Natur der Verunreinigungen — Aluminium, Kohlenstoff usw. — machte die niedrigen Dichtezahlen für diese erklärlich. Wenn man die Berechtigung der höheren Zahl, wonach die Dichte des Zirkoniummetalls höher ist als die des Oxydes, und zwar um 0,9 Einheiten, prüfen will, muß man das Verhalten der anderen Elemente zu ihren Oxyden in bezug auf das Verhältnis der Dichtezahlen untersuchen.

Schon ein flüchtiger Ueberblick über die bisher ermittelten Zahlen zeigt, daß im allgemeinen fast ebenso oft die Dichte der Elemente höher sind wie die der Oxyde, als umgekehrt. Wenn man also einen Schluß in bezug auf die Dichte des Zirkoniums ziehen will, so muß man das periodische System der Elemente zu Rate ziehen, um zu sehen, wie sich die dem Zirkonium verwandten Elemente bzw. deren Oxyde verhalten. Um einen vollkommenen Ueberblick zu bekommen, habe ich vier Kurven gezeichnet.

---

[1]) Compt. rend. d. Acad. d. sciences **61**, 109.

[2]) Compt. rend. d. Acad. d. sciences **116**, 1222.

[3]) Zentralblatt 1900, I, 93. Stefan Meyer untersuchte ein Präparat von unbekannter Natur.

Element	Atomgewichte	Spez. Gewicht (α)	Temperatur	Zustand, Reinheit usw.	Autor
H	1,008	0,0763	− 259,9	Fest	Dewar (Proc. R. S. London **73** [1904] 251)
	—	(0,620)	—	Von Palladium okkludiert	Dewar (J. B. 1874, 180)
He	4,0	—	—	—	—
Li	7,0	0,5936	—	—	Nach Gmelin-Kraut
Be	9,1	1,93	—	—	Nach Roscoe
B	11,0	2,68	—	Kristallisiert	Nach Roscoe
C	12,0	2,25	—	Graphitisch, reines Pulver	Nach Roscoe
	—	(3,518)	—	Diamant, reinster	Nach Roscoe
N	14,01	1,0265	− 252,5	Fest (Schmelzpunkt = ca. − 203°)	Dewar (Proc. R. S. London **73** [1904] 251)
O	16,0	1,4256	− 252,5	Fest (Schmelzpunkt − 227°)	Dewar (Proc. R. S. London **73** [1904] 251)
F	19,0	—	—	—	—
Ne	20,0	—	—	—	—
Na	23,00	0,9724	0	—	Hagen (Wiedem. Ann. [2] **19**, 436)
Mg	24,32	1,75	—	—	Nach Gmelin-Kraut
Al	27,1	2,583	4	Chemisch rein	Mallet (Chem. News **46**, 178)
Si	28,3	2,49	—	Kristallisiert	Nach Roscoe
	—	2,49 (?)	—	Graphitartig	Nach Roscoe
P	31,0	(1,83)	—	Gelb, sehr verschied. Zahlen, aber 1,83 scheint sehr befriedig.	Nach Gmelin-Kraut
	—	2,34	15,5	Rot, ganz rein	Hittorf; G. Linck
S	32,07	2,065	—	Rhombisch	Nach Gmelin-Kraut
	—	(1,958)	—	Monoklin	Nach Gmelin-Kraut
Cl	35,46	ca. 1,9	—	Fest, keine Zahl gefunden. Extrapolation aus einer Kurve von Knietsch (Ann. d. Chem. **259** [1890] 122), ergibt die Dichte von flüssigem Chlor zu 1,71 beim Schmelzpunkt. Durch Vergleich der Volumänderung beim Erstarren des Broms und Jods ergibt sich 1,9 als annähernde Zahl für die Dichte des festen Chlors	—

Atomvolumen	Oxyde	Spez. Gewicht (β)	Temperatur	Zustand, Reinheit usw.	Autor	Verhältnis $\frac{\alpha}{\beta}$
13,20	H_2O	1	—	—	—	0,0763
(1,625)	—	—	—	—	—	(0,62)
—	—	—	—	—	—	—
11,80	Li_2O	1,80	—	—	Nach Gmelin-Kraut	0,3298
4,714	BeO	3,025	—	Kristallinisch	Nach Roscoe	0,6381
4,105	B_2O_3	1,83	—	—	Nach Roscoe	1,464
5,333	CO_2	1,56	−79	Fest, eisförmig	Nach Roscoe	1,442
(3,411)	—	—	—	—	—	(2,255)
13,65	N_2O_5	$> 1,64$	—	Kristallinisch	R. Weber (J. f. prakt. Chem. [2] **6** [1872] 342)	$< 0,6288$
11,22	—	—	—	—	—	1
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
23,64	Na_2O	2,314	—	—	Beketoff (1887)	0,4204
13,90	MgO	3,38	—	Rein, kristallinisch	Brügelmann (Z. anal. Chem. **29**, 127)	0,5177
10,49	Al_2O_3	3,99	—	Sehr verschieden	Nach Nilson u. Petterson (Ber. 1880, 1461), a. n. Gmelin-Kraut	0,6473
11,37	SiO_2	2,3	—	Tridymit. Quarz geht beim Erhitzen in Tridymit über	Nach Roscoe	1,082
—	—	(2,65)	—	Quarz	—	(0,9397)
(16,93)	P_2O_5	2,387	—	Keine andere Zahl gefunden	Brisson	(0,7667)
13,25	—	—	—	—	—	0,9802
15,52	SO_3	1,95	—	Fest	Nach Gmelin-Kraut	1,059
(16,38)	—	—	—	—	—	(1,004)
18,66	Cl_2O_7	(> 1)	—	Flüssig	Michael u. Conn (Am. Chem. Journ. **23** [1900] 446)	(1,004) $(< 1,9)$

Element	Atomgewichte	Spez. Gewicht (α)	Temperatur	Zustand, Reinheit usw.	Autor
Ar	39,9	—	—	—	—
K	39,10	0,8624	0	—	Vincentini u. Omodei (Wiedem. Ann. Beibl. **12**, 176)
Ca	40,09	ca. 1,55	—	—	Nach Gmelin-Kraut
Sc	44,1	2,5 (?)	—	Durch Berechnung (?)	Mendelejeff
Ti	48,1	4,87	—	Enthält 2% C, aber kein N oder Si	Moissan (Ann. de chim. et de phys. 7° série [1896] t. IX, 229)
V	51,2	5,87	—	Völlig oder nahezu ganz rein	Setterberg (Gmelin-Kraut)
Cr	52,1	6,92	20	Ganz rein, geschmolzen	Moissan (C. r. **116**, 349 [1893])
	—	(7,1)	17	—	Binet du Jassonneix
Mn	54,93	7,3921	22	„In wohlgeschmolzenem Zustand fast völlig rein“	E. Glatzel (B. 1889, 2857)
Fe	55,85	7,84	—	Rein	Nach Roscoe
Ni	58,68	ca. 8,8	—	Sehr verschiedene Zahlen	Nach Gmelin-Kraut
Co	58,97	8,75	—	—	Nach Gmelin-Kraut
Cu	63,57	8,95	—	—	Nach Gmelin-Kraut
Zn	65,37	7,15	15	—	Nach Gmelin-Kraut
Ga	69,9	5,95	24	—	Boisbaudran
Ge	72,5	5,469	20,4	—	Winkler u. Mann (J. prakt. Chem. [2] **34** [1886] 201)
As	75,0	5,727	14	Metallglänzend, kristallisiert	Bettendorff
	—	(4,715)	—	Schwarz, kristallinisch	Nach Gmelin-Kraut
	—	(3,882)	—	Gelb (durch Rechnung)	Nach Gmelin-Kraut
Se	79,2	4,8	—	Grau metallisch, „die stabilste Form“	Nach Gmelin-Kraut
	—	(4,47)	—	Rot, monoklin	Nach Gmelin-Kraut
Br	79,92	ca. 3,4	—	Fest, keine Zahl gefunden, 3,4 berechnet aus der Dichte bei 0° (3,188) und den von Pierre ermittelten Volumänderungen (Ann. d. Chem. **64** [1848] 174)	—

Atom-volumen	Oxyde	Spez. Gewicht (β)	Temperatur	Zustand, Reinheit usw.	Autor	Verhältnis $\frac{\alpha}{\beta}$
—	—	—	—	—	—	—
45,34	K_2O	ca. 2,656	—	—	Karsten	0,3247
25,87	CaO	3,40	—	Sublimiert, regulär	Moissan	0,4558
		(3,25)	—	Amorph, rein	Brügelmann (Z. anal. Chem. **29**, 127)	(0,4768)
17,64(?)	Sc_2O_3	3,864	—	—	Nilson u. Petterson (Ber. 1880, 1461)	0,6459 (?)
9,877	TiO_2	4,25	—	Kristallisierter Rutil (die beständigste Modifikation d. Titandioxydes)	Nach Roscoe u. a.	1,146
8,724	V_2O_5	3,56	20	Kristallisiert	Nach Gmelin-Kraut	1,649
7,530	CrO_3	2,819	20	Rein kristallinisch	Schafarik	2,455
(7,334)	—	—	—	—	—	(2,519)
7,43	Mn_2O_7	(2,4)	—	Oelige, flüchtige Tropfen	Lovén	$<$ (3,080)
7,124	FeO_4	—	—	—	—	—
6,668	NiO_2	—	—	—	—	—
6,739	CoO_3	—	—	—	—	—
7,108	Cu_2O	5,749	—	Rein, kristallinisch	Royer u. Dumas, sowie Dumas u. Lecoyer	1,557
9,143	ZnO	5,78	—	Kristallisiert rein	Brügelmann (Z. anal. Chem. **29**, 127)	1,237
11,75	Ga_2O_3	5,1 (?)	—	Durch Berechnung (?)	Mendelejeff	1,166 (?)
13,25	GeO_2	4,703	18	—	Winkler u. Mann	1,162
13,10	As_2O_5	4,3	—	—	Auger (C. r. **134** [1902] 1059)	1,331
(15,91)	—	—	—	—	—	(1,096)
(19,32)	—	—	—	—	—	(0,9026)
16,50	SeO_3	—	—	Bisher nicht isoliert	—	—
(17,72)	—	—	—	—	—	—
23,45	Br_2O_7	—	—	Nicht bekannt	—	—

Element	Atomgewichte	Spez. Gewicht (α)	Temperatur	Zustand, Reinheit usw.	Autor
Kr	81,8	—	—	—	—
Rb	85,45	1,522	15	Rein (diese Dichte wird von Menke [s. u. Cs] bezweifelt)	Erdmann u. Köthner (Ann. **294** [1897] 62)
Sr	87,62	2,54	—	2,504 bis 2,58 gefunden	Bunsen, Matthiessen
Y	89,0	(3,80)	15	„Pulver von Merck“	Stefan Meyer (C. 1900, I, 93)
Zr	90,6	6,39	—	Kompakt	s. S. 48 und 70
Nb	93,5	12,7	—	—	Werner v. Bolton (Z. f. Elektrochem. **13**, 147)
Mo	96,0	9,01	—	99,75 %, frei von Kohlenstoff	Moissan (Ann. de chim. et de phys. 7° série, IX [1896] 238)
Ru	101,7	12,063	0	Geschmolzen	Joly
Rh	102,9	12,1	—	—	Nach Roscoe
	—	(12,6)	—	(98,4 % + 1,5 % Pt + 0,1 % Ru)	Mylius u. Dietz (B. **31** [1898] 3187)
Pd	106,7	11,9	—	99,9 % + 0,05 % Pt „Merklich frei von Rhodium“	Mylius u. Dietz (B. **31** [1898] 3187)
	—	11,4	22,5	„Rein, gegossen, nicht gehämmert“	Deville u. Debray
Ag	107,88	10,5	—	—	Nach Gmelin-Kraut
Cd	112,40	ca. 8,65	—	—	Nach Gmelin-Kraut
In	114,8	7,12	13	Kristallisiert, rein	Thiel (Z. f. anorg. Chem. **40**, 321)
Sn	119,0	7,29	—	Gewöhnlich	Nach Gmelin-Kraut
	—	(5,85)	—	Grau	Nach Gmelin-Kraut
Sb	120,2	6,70	—	Rhomboedrisch	Nach Gmelin-Kraut
	—	(5,3)	—	(Schwarz)	—
Te	127,5	6,24	—	—	Nach Gmelin-Kraut
I	126,92	4,933	4	Sehr rein	Ladenburg (B. **35** [1902] 1257)
Xe	128,0	—	—	—	—
Cs	132,81	2,40003	—	Diese Zahl ist außerordentlich hoch	Menke (J. Am. Chem. Soc. **21**, 420)
	—	(2,366)	—	—	Beketoff u. Scherbatschoff
	—	(1,88)	—	Gewöhnlich angegebene Zahl	Setterberg u. a.

Atomvolumen	Oxyde	Spez. Gewicht (β)	Temperatur	Zustand, Reinheit usw.	Autor	Verhältnis $\frac{\alpha}{\beta}$
—	—	—	—	—	—	—
56,15	Rb_2O	—	—	Nicht bekannt	—	—
3,449	SrO	4,6	—	Rein kristallinisch	Brügelmann (Z. anal. Chem. **29**, 127)	0,5521
23,42	Y_2O_3	5,046	—	—	Nilson u. Petterson (Ber. 1880, 1461)	0,7532
14,18	ZrO_2	5,5	—	—	s. S. 69	1,161
7,362	Nb_2O_5	4,568	—	Prismatische Kristalle	Nach Roscoe	2,780
10,65	MoO_3	4,50	—	Sublimierte Kristalle (?)	Eggertz (Dammer)	2,002
8,429	RuO_4	—	—	—	—	—
8,502	RhO_3	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
8,969	PdO_2	—	—	—	—	—
9,361	—	—	—	—	—	—
10,28	Ag_2O	7,521	—	Andere Zahlen 7,14 bis 8,25	H. Schröder (Dichtebestimmungen, 1873)	1,396
12,99	CdO	8,1	—	Amorphe u. kristallinische Modifikationen, von denen die letztere die beständigere ist	Karsten (Gmelin-Kraut)	1,068
16,12	In_2O_3	7,179	—	—	Nilson u. Petterson	0,9919
16,32	SnO_2	6,71	—	Kristallinisch	S. Rideal u. a.	1,086
(20,33)	—	—	—	—	—	(0,8720)
17,94	Sb_2O_5	5,6	—	Pulver	Nach Roscoe	1,196
(22,68)	—	—	—	—	—	(0,9464)
20,43	TeO_3	5,08	10,5	—	Clarke (Am. J. Sci. [Sill.][3]**14**[1877]286)	1,228
25,73	I_2O_7	—	—	Nicht sicher bekannt	Nach Gmelin-Kraut	—
—	—	—	—	—	—	—
55,34	Cs_2O	(ca. 4,5)	—	Nicht bekannt CsOH 4,0178 bei 4°	Nach Gmelin-Kraut	(0,5333)
(56,13)	—	—	—	—	—	(0,5358)
(70,63)	—	—	—	—	—	(0,4178)

Element	Atomgewichte	Spez. Gewicht (α)	Temperatur	Zustand, Reinheit usw.	Autor
Ba	137,37	3,78	—	Rein, silberweiß, kristallisiert	Guntz
La	139,0	6,154	20	„Fast völlig rein“	Muthmann u. Weiß (Ann. **331**, 28)
Ce	140,25	7,042	20	„Fast völlig rein“	Muthmann u. Weiß (Ann. **331**, 28)
Pr	140,6	6,475	20	„Fast völlig rein“	Muthmann u. Weiß (Ann. **331**, 28)
Nd	144,3	6,956	20	„Fast völlig rein“	Muthmann u. Weiß (Ann. **331**, 28)
Sm	150,4	7,75	—	Nicht sehr rein, ca. 97,9 % Sm enthält Karbid, Kohlenstoff u. Magnesium, daher ist die wahre Dichte wahrscheinlich etwas höher	Muthmann u. Weiß (Ann. **331**, 28)
Eu	152,0	—	—	—	—
Gd	157,3	—	—	—	—
Tb	159,2	—	—	—	—
Dy	162,5	—	—	—	—
Er	167,4	(4,77?)	15	Von Merck	Stefan Meyer (C. 1900, I, 93)
Tu	168,5	—	—	—	—
Yb	172,0	—	—	—	—
Lu	174,0	—	—	—	—
Ta	181,0	16,64	—	Rein	W. v. Bolton (Z. f. Elektrochem. **11**, 48)
W	184,0	18,7	—	99,82 %, frei von Kohlenstoff	Moissan („Le Four Electrique“, S. 230)
Os	190,9	22,477	—	—	Nach Roscoe
Ir	193,1	22,4	—	Kristallisiert	Nach Roscoe
	—	22,4	—	99,7 % Ir + 0,15 % Pt + Spur Ru	Mylius u. Dietz (B. **31** [1898] 3187)
Pt	195,0	21,42	—	Rein	Kahlbaum
	—	21,4	—	Rein	Mylius u. Dietz (B. **31** [1898] 3187)
Au	197,2	19,431	20	Kristallinisch, durch Reduktion von $AuCl_3$	Nach Roscoe
Hg	200,0	14,383	− 188	Fest	Dewar (1902) (Landolt)
	—	(14,193)	− 38,85	Fest	Mallet (Proc. R. S. London **26** [1877] 71)

Atom-volumen	Oxyde	Spez. Gewicht (β)	Temperatur	Zustand, Reinheit usw.	Autor	Verhältnis $\frac{\alpha}{\beta}$
36,34	BaO	5,74	—	Rein	Brügelmann (Z. anal. Chem. 29, 126)	0,6586
		(5,32)	—	BaO ist dimorph	—	—
22,58	La_2O_3	6,48	—	Pulver	Nilson u. Petterson (Ber. 1880, 1461)	0,9497
19,91	CeO_2	6,739	—	—	Nilson u. Petterson (Ber 1880, 1461)	1,045
21,71	—	—	—	—	—	—
20,74	—	—	—	—	—	—
19,40	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
(35,10) (?)	Er_2O_3	8,64	—	—	Nilson u. Petterson (Ber. 1880, 1461)	(0,5521)
—	—	—	—	—	—	—
—	Yb_2O_3	9,175	—	—	Nilson u. Petterson (Ber. 1880, 1461)	—
—	—	—	—	—	—	—
10,87	Ta_2O_5	7,35	—	—	Nach Roscoe	2,264
9,480	WO_3	6,34	—	Kristallinisch	Nach Roscoe	2,949
8,504	OsO_4	—	—	—	—	—
8,622	IrO_3	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
9,103	PtO_2	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
10,15	Au_2O	—	—	—	—	—
13,91	HgO	11,136	—	Rote Kristalle	Nach Roscoe	1,292
—	—	—	—	—	—	—

Element	Atomgewichte	Spez. Gewicht (α)	Temperatur	Zustand, Reinheit usw.	Autor
Tl	204,0	11,91	—	—	Crookes
Pb	207,10	11,36	—	—	Nach Roscoe und nach Landolt
Bi	208,0	9,781	20	Im Vakuum destilliertes Metall	Kahlbaum u. a. (Z. anorg. Chem. **29** [1902] 294)
Ra	226,4	—	—	—	—
Th	232,42	(11,0)	17	Nahezu reines Pulver, Dichte berechnet	Nilson (B. **15** [1882] 2515)
	—	(11,32)	—	Pulver, Reinheit nicht bestimmt	W. v. Bolton (Z. f. Elektrochem. **14** [1908] 768, siehe auch Meyer **14** [1908] 809)
	—	12,16	—	Gewalzt und geglüht, Reinheit nicht bestimmt	
U	238,5	18,685	14	Geschmolzen „absolut rein“	Zimmermann (B. **15** [1882] 847)

1. Eine Elemente-Dichtekurve mit den Dichten der Elemente als Ordinate und den Atomgewichten als Abszisse.

2. Eine neue Atomvolumenkurve mit den Atomgewichten aus dem Jahre 1909 und den neuesten und zuverlässigsten Zahlen über die Dichte.

3. Eine Oxyde-Dichtekurve. Die gewählten Oxyde sind diejenigen, welche den Wertigkeiten der Elemente entsprechen.

4. Eine Kurve, welche das Verhältnis der Dichte der Elemente zur Dichte der Oxyde wiedergibt mit dem Verhältnis als Ordinate und dem Atomgewicht als Abszisse.

Nur die zuverlässigsten Dichtezahlen konnten aufgenommen werden; die Auswahl machte aber viele Schwierigkeiten. Für die Beurteilung der Zahlen schien mir vor allem die Frage nach ihrem Zustand entscheidend zu sein. Nach meiner Ansicht müssen sämtliche Stoffe, deren Dichte in Betracht kommen, im festen Zustande untersucht sein, und zwar bei einer Temperatur, die so tief unter dem Schmelzpunkt liegt, daß die Dichte als konstant für den starren Zustand betrachtet werden kann. Daher habe ich die Zahlen für Chlor, Brom, Quecksilber usw. im festen Zustand gewählt, obgleich für die zwei ersten Elemente nur annähernde Zahlen zu berechnen sind[1]). In

[1]) Dieser Gesichtspunkt ist meines Wissens bei den bisherigen Atomgewicht-Atomvolumen-Kurven nicht berücksichtigt worden.

Atom-volumen	Oxyde	Spez. Gewicht (β)	Temperatur	Zustand, Reinheit usw.	Autor	Verhältnis $\frac{\alpha}{\beta}$
17,13	Tl_2O_3	10,19	22	Schwarz	Rabe	1,169
18,23	PbO_2	9,4	—			1,209
21,27	Bi_2O_5	5,1	20	—	Nach Gmelin-Kraut	1,917
—	—	—	—	—	—	—
—	ThO_2	10,2	—	Kristallinisch	Nach Roscoe	—
—	—	—	—	—	—	—
19,11	—	—	—	—	—	1,192
12,76	UO_3	—	—	—	—	—

zweiter Linie habe ich mich bei der Auswahl der Zahlen von dem Gesichtspunkt leiten lassen, daß bei dem Vorhandensein von mehreren Modifikationen stets die Dichte der beständigsten Modifikation zu nehmen ist. Für Kohlenstoff ist die Dichte des Graphits genommen, weil die anderen Kohlenstoffmodifikationen beim Erhitzen in Graphit sich verwandeln. Ebenso ist Tridymit die stabile Varietät des Siliciumoxydes und Rutil diejenige des Titanoxydes usw.

Wenn endlich kein entscheidendes Moment auf Grund der Stabilitätsverhältnisse zu finden war, so wurde die am besten definierte Modifikation, in erster Linie also die kristallisierte Varietät, gewählt.

Die von mir gesammelten und ausgewählten Zahlen, welche die Grundlage für die von mir gezeichneten Kurven bilden, finden sich in der vorstehenden Tabelle (S. 52—61) vereinigt. Die Kurvenbilder finden sich am Schlusse dieser Schrift.

A. Die Elemente-Dichtekurve.

Diese ist schon von James Walker in seiner „Introduction to Physical Chemistry“ (1901) beschrieben, aber sie ist weder genau gezeichnet, noch kritisch besprochen. Im übrigen scheint diese Kurve noch nicht bekannt zu sein. Die Elemente aus den ersten Unterfamilien jeder Vertikalreihe liegen auf geraden Linien und diejenigen der zweiten Unterfamilie liegen auf Bögen.

Auch hier sieht man, wie sich das Zirkonium gut in die Linie Titan-Cer einfügt, während der alte Wert einen großen Knick herbeiführen würde.

B. Atomvolumenkurve.

Diese ist im Prinzip wohl bekannt, es war aber nötig, eine neue Atomvolumenkurve zu zeichnen, um das Atomvolumen des Zirkoniums unter Berücksichtigung der neuen Dichtezahlen festzustellen. Die Lage mehrerer Elemente hat sich inzwischen geändert. Für meine Zwecke ist die Tatsache wichtig, daß Titan, Zirkonium und Cer fast auf einem flachen Bogen liegen (mit den neuen Dichten von Titan [Moissan], Cer [Muthmann und Weiß] und Zirkonium [Lewis])[1]. Wäre die alte Zahl für das Atomvolumen (22) richtig, so würde Zirkonium vollständig aus einem solchen Bogen herausfallen.

Im übrigen liegen die genauer bekannten Elemente durchweg auf ziemlich flachen Bögen; es ist anzunehmen, daß auch Titan, Zirkonium, Cer und Thorium auf einem solchen flachen Bogen sich befinden werden, wenn die Dichten von Titan und Thorium erst richtig bekannt sind.

C. Die Oxyd-Dichtekurve.

Diese Kurve ist ganz neu.

Aus den oben angeführten Gründen müßte hier auf verschiedene Glieder verzichtet werden, da die Oxyde der Höchstwertigkeit der Elemente entsprechen sollen, aber einige noch nicht bekannt sind, wie FeO_4 und andere Glieder der achten Gruppe; ebenso fehlen Rb_2O, SeO_3, Br_2O_7 u. a. Diese Kurve ist noch regelmäßiger als die Atomvolumenkurve; die Elemente der ersten Unterfamilien liegen auf geraden Linien, diejenigen der zweiten Unterfamilien auf Bögen. Die Oxyde des Titans, Zirkoniums und Cers liegen ganz regelmäßig. Für die Dichte des Elementes Zirkonium hat diese Kurve nur eine indirekte Bedeutung als Grundlage für die jetzt zu besprechende Verhältniskurve.

D. Die Verhältniskurve.

Diese Kurve ist auch ganz neu.

Sie zeigt deutlich, daß es ein periodisches Verhältnis zwischen den Dichten der Elemente und den Dichten ihrer charakteristischen

[1]) Thorium liegt etwas tiefer, was aber nicht ausschlaggebend ist, da ein absolut reines Metall für Dichtebestimmungen noch nicht dargestellt werden konnte.

Sauerstoffverbindungen gibt. Die verwandten Elemente der ersten Unterfamilie jeder Gruppe liegen auf geraden Linien; die Elemente der zweiten Unterfamilie hingegen auf Bögen, alle in derselben Richtung gebogen. Insbesondere kann man eine gerade Linie durch die Punkte Ti, Zr, Ce legen (Thorium fällt auch hier etwas heraus, da die Dichte des reinen Elementes noch nicht bekannt ist).

Der Hauptvorteil dieser Kurve ist, daß man unbekannte Dichten berechnen kann, wenn man nur einen Faktor des Verhältnisses kennt. Die Form der Kurve ist regelmäßig periodisch. In bezug auf Zirkonium ist folgendes bemerkenswert: zeichnet man nämlich die Kurve mit den alten Zahlen, so findet man die Dichteverhältnisse in der vierten Gruppe umgekehrt, d. h. kleiner anstatt größer als die Einheit, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist:

Alte Elementdichte	Oxyddichte	Heutige Elementdichte
Ti . . . 3,6	TiO_2 . . . 4,25	Ti . . . 4,87
Zr . . . 4,2	ZrO_2 . . . 5,5	Zr . . . 6,39
Ce . . 6,6	CeO_2 . . . 6,74	Ce . . . 7,04
Th . ca. 7 (später 11)	ThO_2 . . 10,2	Th . . . 12,16

Zu bemerken ist noch, daß das Niob in alle Kurven schlecht hineinpaßt, wenn man sich der neuesten Zahl von v. Bolton (Dichte = 12,7) bedient; wahrscheinlich ist diese Zahl zu hoch.

Es ist sehr wichtig, zu beobachten, daß die theoretische Bestätigung nicht bloß von der Stelle des Zirkoniums auf einer einzigen Linie oder Bogen abhängt, sondern auch von der Uebereinstimmung der Linien oder Bögen selbst miteinander in dem allgemeinen System.

In der Oxydkurve habe ich für die Dichte des Zirkondioxydes 5,5 angenommen. Niedrige und höhere Zahlen sind zu finden, also hat Moissan 5,1 für ein kristallinisches, im elektrischen Ofen erhitztes Produkt gefunden; anderseits gibt es nach Roscoe ein kristallisiertes Oxyd mit einer Dichte von 5,71. Eine Dichte von ca. 5,5 wird am häufigsten angegeben. Ich habe 5,41 bei einer Probe von kristallisierter natürlicher Zirkonerde gefunden, die nach Prof. Wedekind[1]) 97,97% ZrO_2 (frei) enthielt, die Verunreinigungen waren SiO_2 (frei) 1,72% und TiO_2 1,20%, entsprechend einer Dichte von ca. 5,5

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **21** [1908], 2270.

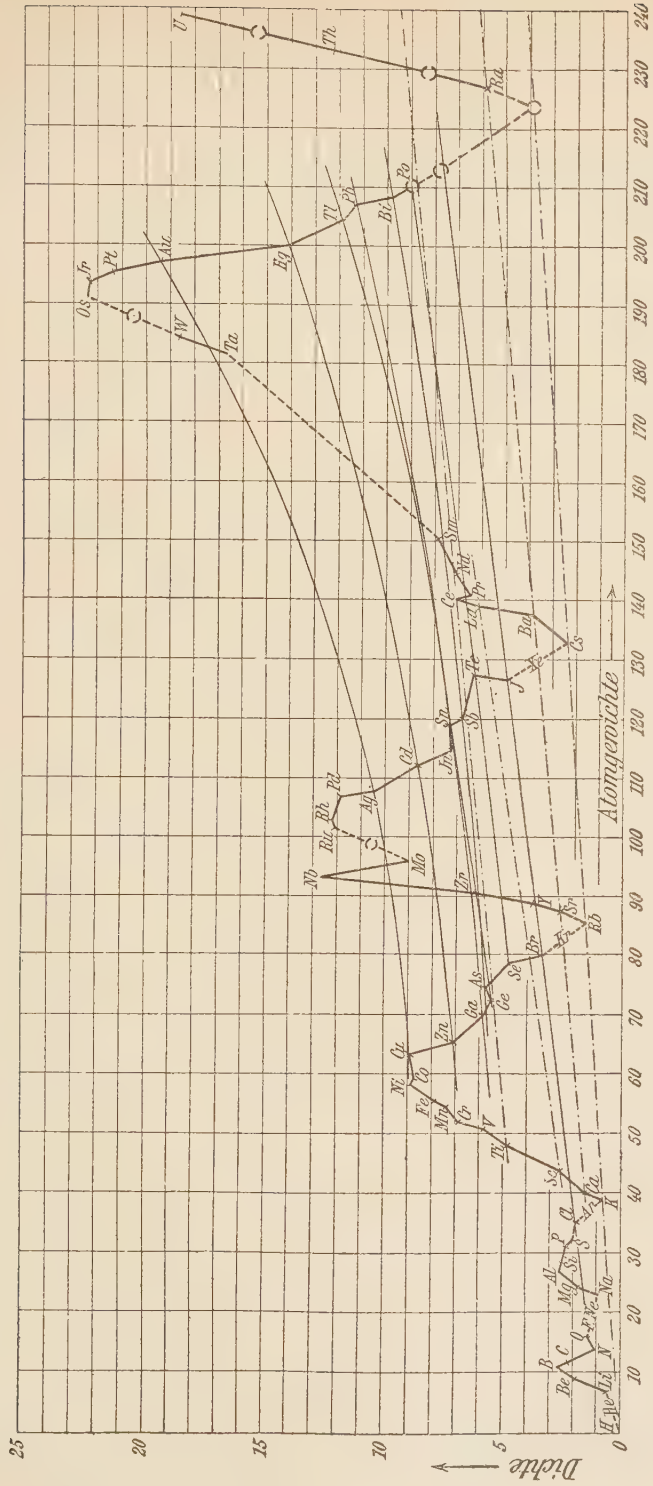
für natürliches reines kristallisiertes Zirkondioxyd. Diese Zahl stimmt gut mit Titanoxyd (Rutil) überein, dessen Dichte sicher festgestellt ist, und Nilsen und Pettersons Dichte von Ceroxyd. Sie paßt auch besonders gut unter die Reihen CaO, Se_2O_3, TiO_2; SrO, Y_2O_3, ZrO_2; BaO, La_2O_3, CeO_2.

Aus der Verhältniskurve kann man die Dichte des elementaren Zirkoniums ermitteln, wenn man die Dichte des Oxyds kennt. Auf diese Weise ergibt sich das Verhältnis 1,11, wenn die Verhältnisse für Ti/TiO_2 und Ce/CeO_2 sicher sind, und daher muß die Dichte des Zirkoniums $1{,}11 \times 5{,}5$, d. h. 6,11 sein. Ich habe 1,161 für das Verhältnis bzw. 6,39 für die Dichte gefunden. Natürlich hängen diese theoretischen Zahlen von anderen Zahlen ab, die nicht besonders zuverlässig sind (siehe Tabelle), aber es steht jedenfalls fest, daß die bisher angenommene Zahl 4,15 für die Dichte des Zirkoniums falsch ist, und daß die von mir gefundene Zahl 6,39 ungefähr zutreffend ist. Hieraus berechnet sich ein Atomvolum von 14,18 anstatt 22,2 (aus der alten Dichtezahl).

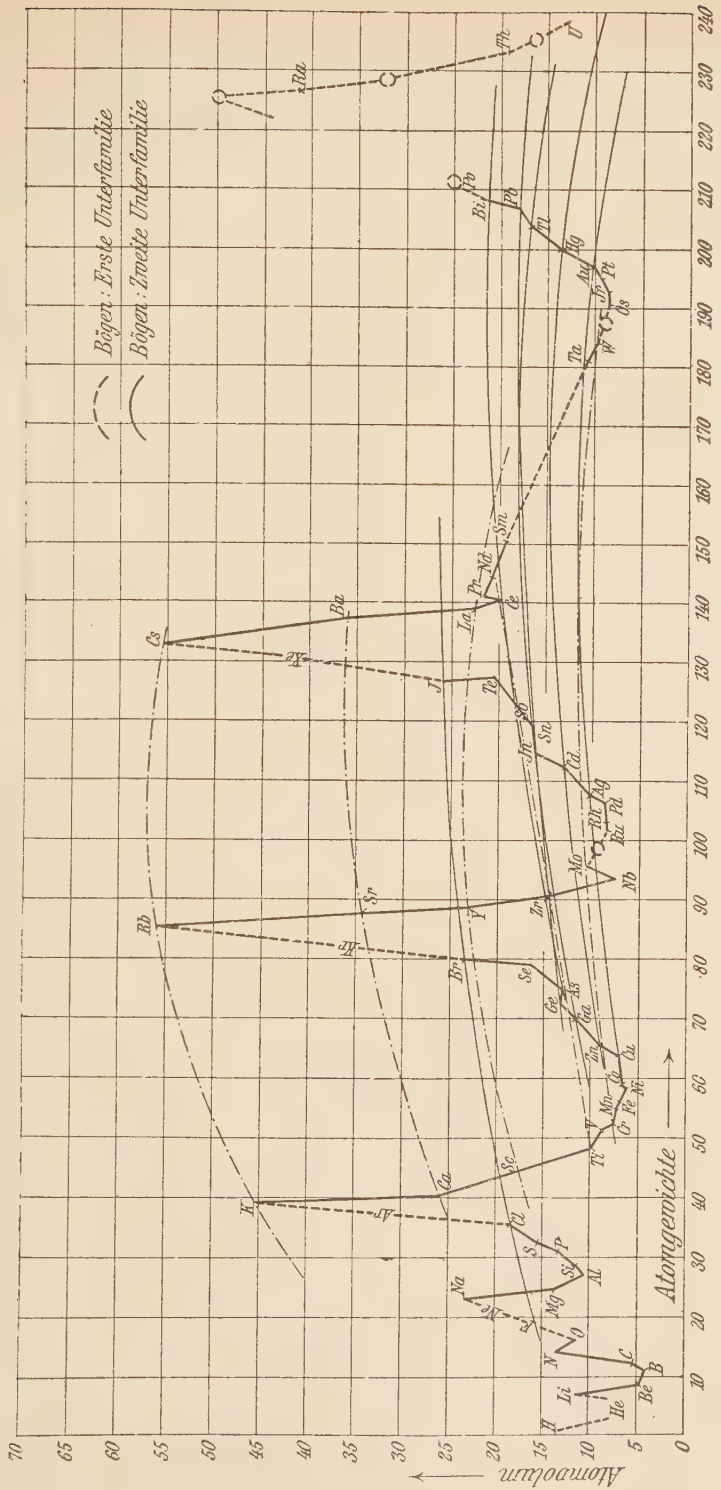
Die von mir gefundene Dichte ist inzwischen von L. Weiß und E. Neumann bestätigt worden[1]).

[1]) Vgl. Zeitschr. f. anorg. Chem. **65** [1910], 248.

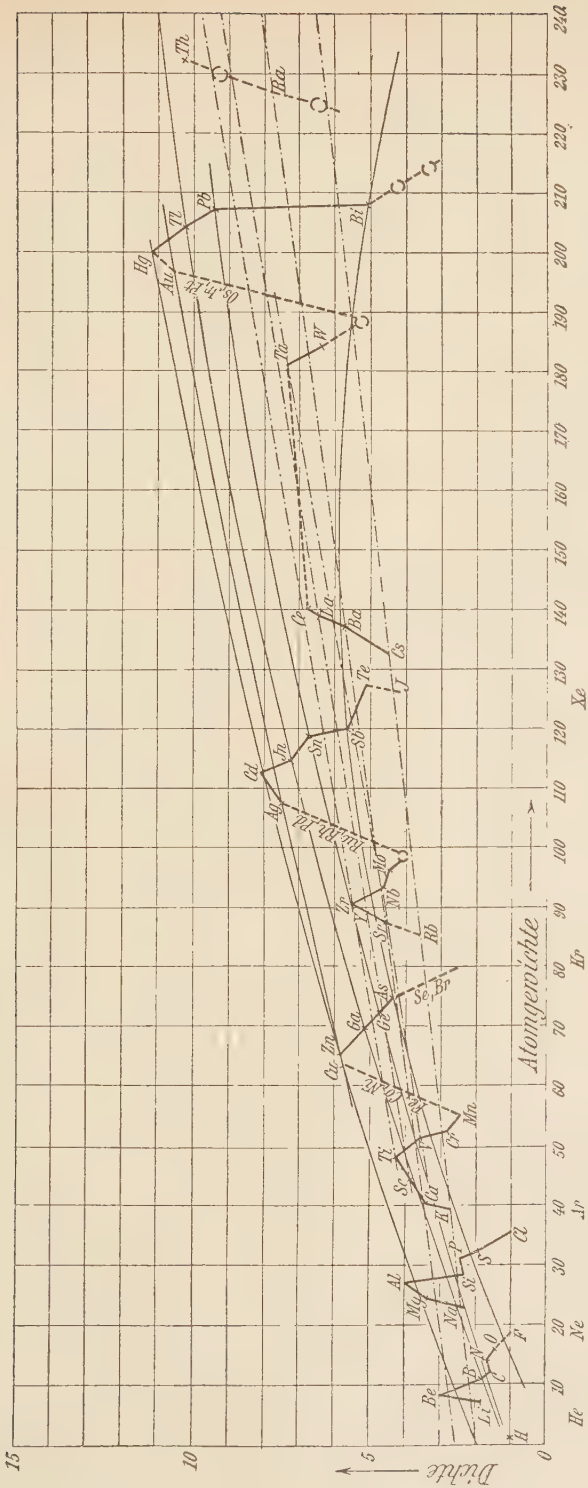
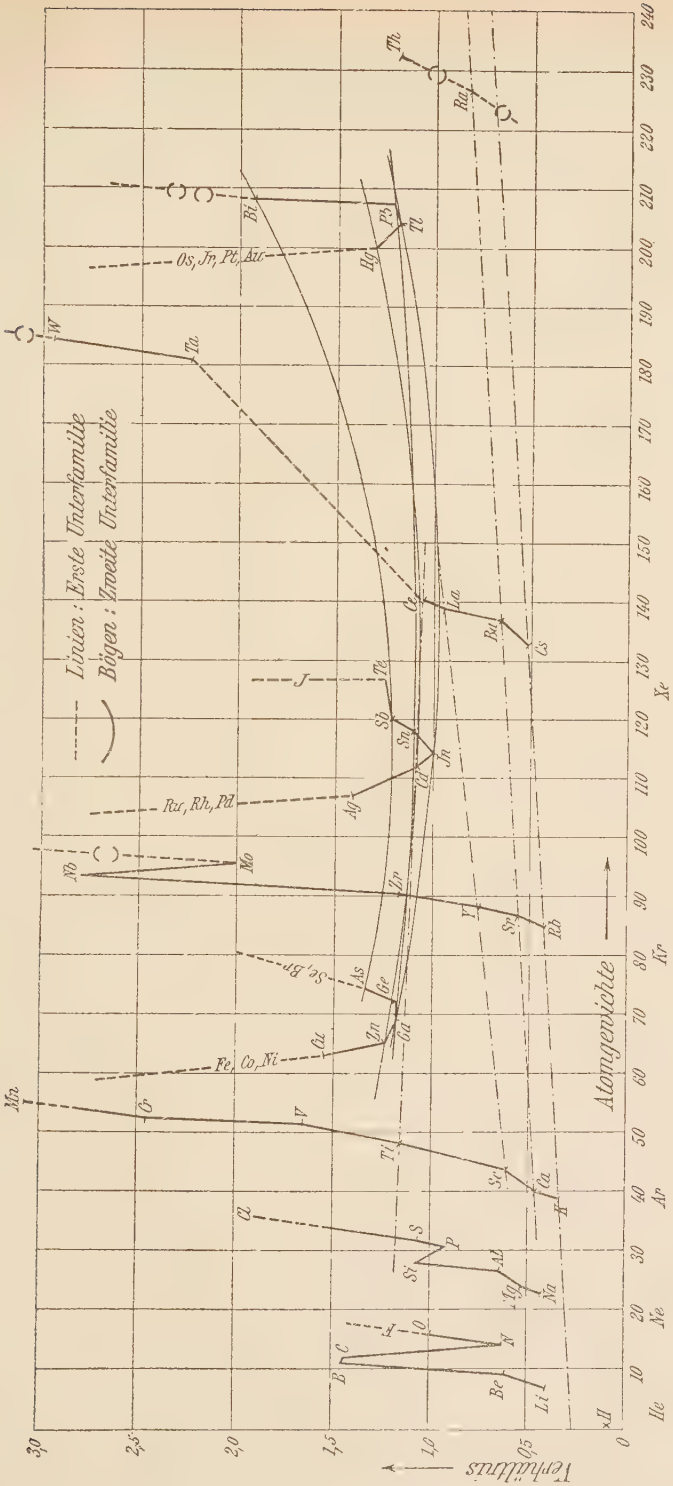
A. Elemente-Dichtekurve.



B. Atomvolumenkurve.



C. Oxyd-Dichtekurve.



D. Verhältniskurve.